

Mísení ideálních plynů: entropie

[simul/mixg.sh] 1/23 AB09

Ideální plyn = nezávisle se pohybující neinteragující částice

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial RT/V}{\partial T} \right)_V dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1}{V_1} = -n_1 R \ln \frac{V_1}{V}, \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_2}{V_2} = -n_2 R \ln \frac{V_2}{V}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2 > 0 \text{ (nevratný děj)}$$

Více složek (na mol, tj. dělíme $n = \sum_i n_i$): $\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$

Case study: entropie

2/23 AB09

Porovnejte změnu entropie při následujících dějích:

• roztáčí 1 molu ledu (při 0°C)

22JK-1

• ohřátí 1 molu vody z 0°C na 100°C

24JK-1

• vypaření 1 molu vody při 100°C a 101 325 Pa

110JK-1

• adiabatické smíchání 1/2 molu vody o teplotě 0°C s 1/2 molu vody o teplotě 100°C

0.92JK-1

• adiabatické smíchání 1/2 molu dusíku o teplotě 23°C a tlaku 100 kPa s 1/2 molu kyslíku o téže teplotě a tlaku

5.8JK-1

Data:

C_{pm}^∞ (voda) = 76 J K⁻¹ mol⁻¹

$\Delta_f H_m^\infty$ (led) = 6.0 kJ mol⁻¹

$\Delta_f H_m^\infty$ (voda) = 41 kJ mol⁻¹



molar entropy of water
 $C_{pm} = 76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$F = U - TS, G = H - TS$

Nezávisle se pohybující neinteragující částice: $\Delta U = 0, \Delta T = 0, \Delta p = 0 [V]$ $\Delta H = 0, \Delta T = 0, \Delta V = 0 [p]$

$$\Delta F_m = \Delta U_m - T \Delta S_m = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i < 0 [T, V]$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i < 0 [T, p]$$

Důsledek: Minimální práce potřebná k separaci plynů je (na mol směsi)

$$-RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i > 0$$

Příklad: Kolik energie je minimálně potřeba na rozdělení 1 m³ vzduchu na kyslík a dusík za teploty 300 K a tlaku 1 bar? Vzduch = 20% O₂+80% N₂.

$$pV = nRT, \quad W = -nRT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i = -pV(0.2 \ln 0.2 + 0.8 \ln 0.8) = 50 \text{ kJ}$$

Definice ideální směsi (ideálního roztoku)

4/23 AB09

$$\Delta H = 0, \Delta T = 0, \Delta V = 0 [p]$$

$$\Delta S_m = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

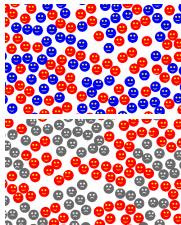
„Molekula nepozná, zda je obklopena kamarády stejně látky nebo jinými molekulami“

• Směsi chovající se přibližně ideálně:

(g): nepříliš stlačené plyny

(l): kapalný propan + butan, benzen+toluen, voda + glycerol

(s): electrum, „bílé zlato“ (substituční slinita Au+Ag)



• Směsi a roztoky chovající se dosti neideálně:

(g): stlačené chemicky nepodobné plyny

(l): iontové roztoky, voda + ethanol

(s): austenit (intersticiální roztok C v γ-Fe, fcc mřížka), Li v C

Matematická rozvětka

5/23 AB09

Budeme potřebovat **Stirlingův vzorec**: $\ln N! \approx N \ln N - N$

| N | ln N! | N ln N - N |
|-------|--------|------------|
| 100 | 363.74 | 360.52 |
| 10000 | 82109 | 82103 |

Odvození:

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i \approx \int_1^N x' \ln x dx \stackrel{\text{per partes}}{=} [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N$$

$$\text{Přesněji: } \ln N! \stackrel{\text{asympt.}}{=} N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} + \frac{1}{12N} - \frac{1}{360N^3} + \frac{1}{1260N^5} + \dots$$

Ideální roztok ze statistické termodynamiky

6/23 AB09

Substituční slinita • •

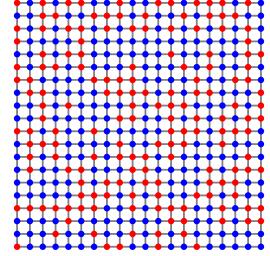
Stejná energie a velikost sousedů ••• = ••• = ••• (energie všech uspořádání je stejná)

Smícháme N_1 molekul látky 1 a N_2 molekul látky 2:

$$W = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad N = N_1 + N_2$$

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W = k_B (\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!) \\ &\approx k_B (N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2) \\ &= k_B ((N_1 + N_2) \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2) \\ &= k_B (N_1 \ln N - N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N - N_2 \ln N_2) \\ &= -k_B \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} \right) \\ &= -k_B (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \end{aligned}$$

$$S_m = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$



$$\text{Srov. s } S = -k_B \sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi)$$

Standardní stav

7/23 AB09

Standardní stav = jednoduchý dobře definovaný stav látky, pro který tabelujeme data a od něhož počítáme reálné chování – nějakou veličinu $Y(T, p)$.

• Standardní stav „•“ = čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy T a standardního tlaku ($p^{\text{st}} = 1$ bar, dříve 1 atm = 101 325 Pa).

• volné neinteragující molekuly (lze snadno počítat kvantovým softwarem)

• látka nemusí ve stavu plynu za tlaku p^{st} existovat

• „za nulového tlaku“ je entropie ∞ , proto volíme p^{st}

• Standardní stav „•“ = čistá složka za teploty a tlaku soustavy

• vhodné pro kapaliny a pevné látky (krystaly)

• obvykle za tlaku p^{st} (jiné tlaky zde nebude uvažovat, za běžných tlaků je vliv tlaku malý)

• Vhodný nespecifikovaný standardní stav „•“

(další standardní stavky příště...)

Směšovací a dodatkové veličiny

[simul/mixl.sh] 8/23 AB09

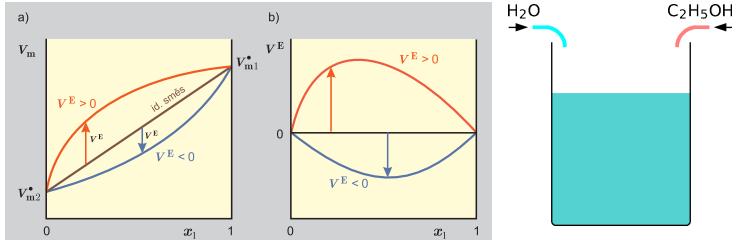
Definice (dle definice jsou vždy molární):

$Y^M = Y^E$ pro V, U, H

$Y^M \neq Y^E$ pro S, F, G

směšovací (mixing): $Y^M = Y_m - \sum_{i=1}^k x_i Y_{mi}^*$ [p, T]

dodatková (excess): $Y^E = Y_m - Y_m^{\text{id, směs}}$ [p, T] id. směs pro S, F, G obsahuje člen $\sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$



Příklady

9/23 AB09

Příklad: Při 20°C je dodatkový objem 20 mol.% roztoku ethanolu roven $-0.90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Vyčípte molární objem této směsi, vite-li, že molární objem vody je $18.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a alkoholu $58.36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$$V_m = \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^* + V^E \quad [p, T]$$

$$0.8 \times 18.05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} + 0.2 \times 58.36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 0.90 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 25.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Příklad: Při smíšení 6 mol vody a 4 mol ethanolu se uvolnilo 5020 J tepla. $H^E = ?$

$$x_{\text{voda}} = 0.6$$

$$H^E = \frac{-5020 \text{ J}}{10 \text{ mol}} = -502 \text{ J mol}^{-1}$$

Příklady

10/23 AB09

Příklad: Při 20°C je hustota čistého ethylalkoholu 789.32 kg m^{-3} , čisté vody 998.21 kg m^{-3} a směsi (50 hm-%) 913.81 kg m^{-3} . Jaký je dodatkový objem?

$$x_{\text{EtOH}} = \frac{0.5/M(\text{EtOH})}{0.5/M(\text{EtOH}) + 0.5/M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.5/46.06844}{0.5/46.06844 + 0.5/18.01528} = 0.28112$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_{\text{EtOH}} = 0.71888$$

$$V_m(\text{EtOH}) = \frac{M(\text{EtOH})}{\rho(\text{EtOH})} = 58.3647 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = 18.0476 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{směs}) = \frac{\overline{M}(\text{směs})}{\rho(\text{směs})} = \frac{x_{\text{EtOH}} M(\text{EtOH}) + (1 - x_{\text{EtOH}}) M(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{směs})} = 28.3446 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V^E_m = V_m(\text{směs}) - x_{\text{EtOH}} V_m(\text{EtOH}) - x_{\text{H}_2\text{O}} V_m(\text{H}_2\text{O}) = -1.037 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Parciální molární veličiny

Nechť $Y = Y(p, T, n_1, \dots, n_k)$ je extenzivní veličina.

Definice parciální molární veličiny (neplést s parciálním tlakem!):

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}$$

Příklad. K 1 L roztoku ethanolu ve vodě ($x_{\text{EtOH}} = 0.4$) jsme přilišli

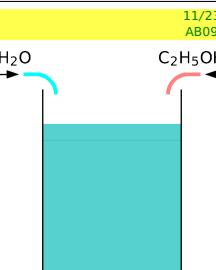
$V_t = 10 \text{ mL}$ absolutního ethanolu. Výsledný objem byl 1009.8 mL.

Vypočtěte parciální molární objem.

Data: $\rho_{\text{EtOH}} = 789 \text{ g mol}^{-3}$, $M_{\text{EtOH}} = 46 \text{ g mol}^{-1}$

$$\Delta n = \frac{\rho_{\text{EtOH}} V_t}{M_{\text{EtOH}}} = 0.1715 \text{ mol}$$

$$\bar{V}_{\text{EtOH}} \approx \frac{\Delta V}{\Delta n} = \frac{9.8 \text{ cm}^3}{0.1715 \text{ mol}} = 57.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \approx 57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$



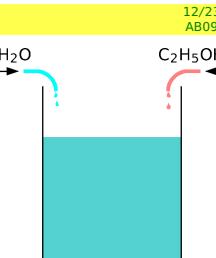
Eulerův vztah

$$Y = \sum_{i=1}^k n_i \bar{Y}_i \quad [T, p, x_1, x_2, \dots]$$

$$Y_m = \sum_{i=1}^k x_i \bar{Y}_i \quad [T, p, x_1, x_2, \dots]$$

Čistá složka: $\bar{Y}_i(x_i = 1) = Y_{mi}^*$

Ideální směs: $V = \sum_{i=1}^k n_i \bar{V}_i = \sum_{i=1}^k n_i V_{mi}^* \Rightarrow \bar{V}_i = V_{mi}^*$
(podobně $U, H, \text{avšak ne } S, F, G$)



Změna Y v otevřeném systému:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \sum_{i=1}^k \bar{Y}_i dn_i$$

Výpočet \bar{Y}_i z $Y_m(x_1)$ u binární směsi (úseková metoda)

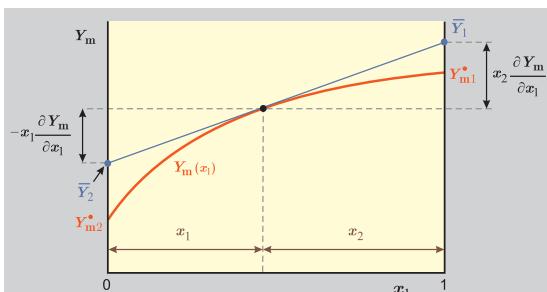
$$\begin{aligned} \bar{Y}_1 &= \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = \frac{\partial (n Y_m)}{\partial n_1} \quad \text{nebudu psát } T, p, n_2 \\ &= \frac{\partial ([n_1 + n_2] Y_m)}{\partial n_1} = 1 \cdot Y_m + [n_1 + n_2] \frac{\partial Y_m}{\partial n_1} = Y_m + n \frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \times \frac{\partial x_1}{\partial n_1} \\ \frac{\partial x_1}{\partial n_1} &= \frac{\partial [n_1 / (n_1 + n_2)]}{\partial n_1} = \frac{1 \times (n_1 + n_2) - n_1 \times 1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{n_2}{n^2} \\ \bar{Y}_1 &= Y_m + \frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \frac{n_2}{n^2} \\ &= Y_m + x_2 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p} \end{aligned}$$

Po záměně $x_1 \leftrightarrow x_2$:

$$\bar{Y}_2 = Y_m + x_1 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_2} \right)_{T, p} = Y_m - x_1 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p}$$

Výpočet \bar{Y}_i z $Y_m(x_1)$ u binární směsi (úseková metoda)

$$\bar{Y}_1 = Y_m + x_2 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p}, \quad \bar{Y}_2 = Y_m - x_1 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p}$$



Příklad

Stanovte \bar{V}_1 a \bar{V}_2 pro roztok ethanolu (1) ve vodě (2) graficky metodou úseků pro $x_1 = 0.4$.

zobrazíme $V_m(x_1)$ (van Laarova rovnice)
⇒ $\bar{V}_1 = 57.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\bar{V}_2 = 17.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

přesněji: zobrazíme $V^E = V_m - x_1 V_{m,1}^* - x_2 V_{m,2}^*$
⇒ $\bar{V}_1^E = -1.151 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\bar{V}_2^E = -1.067 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \bar{V}_1 &= V_{m,1}^* + \bar{V}_1^E = (58.364 - 1.151) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 57.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ \bar{V}_2 &= V_{m,2}^* + \bar{V}_2^E = (18.047 - 1.067) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 16.98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Gibbsova-Duhemova rovnice

Eulerův vztah pro binární směs:

$$Y = n_1 \bar{Y}_1 + n_2 \bar{Y}_2$$

Změna způsobená malou změnou složení za $[T, p]$ (dle Eulerova vztahu):

$$dY = \bar{Y}_1 dn_1 + n_1 d\bar{Y}_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + n_2 d\bar{Y}_2$$

Důsledek:

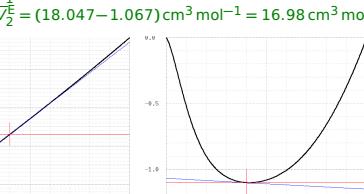
$$n_1 d\bar{Y}_1 + n_2 d\bar{Y}_2 = 0 \quad [T, p]$$

Když (po změně složení) \bar{Y}_1 vzroste, \bar{Y}_2 se musí změnit.

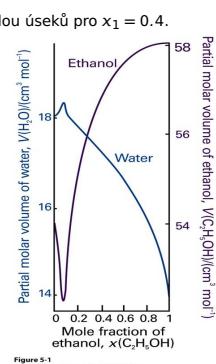
Po „dělení“ dx_1 :

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_1} \right)_{T, p} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_1} \right)_{T, p} = 0 \quad \text{případně } x_1 \left(\frac{\partial \bar{Y}_1}{\partial x_1} \right)_{T, p} = x_2 \left(\frac{\partial \bar{Y}_2}{\partial x_2} \right)_{T, p}$$

Použití: z \bar{Y}_1 získáme \bar{Y}_2 (užitečné hlavně pro chemický potenciál)



[plot/ethanol.sh] 15/23 AB09



Gibbsova-Duhemova rovnice

Eulerův vztah pro libovolnou směs za $[T, p]$:

$$\sum n_i d\bar{Y}_i = 0$$

nebo po dělení n : $\sum_i x_i d\bar{Y}_i = 0$

Gibbsova-Duhemova rovnice

Obecně pro libovolnou směs za $[T, p]$:

$$\sum n_i d\bar{Y}_i = 0$$

17/23 AB09

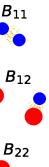
Příklad – tlakový viriálový rozvoj

$$V_m = \frac{RT}{p} + B = \frac{RT}{p} + x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}$$

$$V_{m1} = \frac{RT}{p} + B_{11}, \quad V_{m2} = \frac{RT}{p} + B_{22}$$

$$\begin{aligned} V^E = V^M &= V_m - x_1 V_{m1} - x_2 V_{m2} \\ &= (x_1^2 - x_1) B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + (x_2^2 - x_2) B_{22} \\ &= -x_1 x_2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} - x_1 x_2 B_{22} \\ &= x_1 x_2 (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) \equiv x_1 x_2 B_V \end{aligned}$$

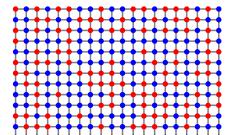
18/23 AB09



Jiný mechanismus stejného vztahu

Neideální substituční krystal: $| \bullet - \bullet | \neq | \bullet - \bullet | \neq | \bullet - \bullet |$

... a podobně kapalná směs, je-li neideálna malá



Příklad

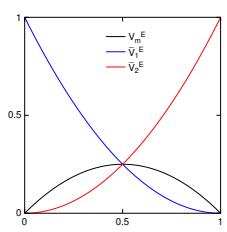
Vypočtěte parciální molární objemy \bar{V}_1 a \bar{V}_2 a ověřte Gibbsovo-Duhemovu rovnici pro

$$V_m = \underbrace{x_1 V_{m1}^* + x_2 V_{m2}^*}_{\text{ideální část}} + \underbrace{B_V x_1 x_2}_{V^E = V^M}$$

$$\begin{aligned} \bar{V}_1 &= V_m + x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T, p} \\ &= x_1 V_{m1}^* + x_2 V_{m2}^* + B_V x_1 x_2 + x_2 (V_{m1}^* - V_{m2}^* + B_V x_2 - B_V x_1) \\ &= V_{m1}^* + B_V (1 - x_1)^2 \\ \bar{V}_2 &= V_{m2}^* + B_V x_1^2 \end{aligned}$$

Ověření platnosti Gibbsovy-Duhemovy rovnice:

$$x_1 \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1} = x_1 [-2B_V(1 - x_1)] + x_2 [2B_V x_1] = 0$$



19/23 AB09

Chemický potenciál

Chemický potenciál = parciální molární Gibbsova energie

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i}$$

$$\Rightarrow G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i \quad \text{v otevřeném systému: } dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Podobně $\bar{G}_{mi}^o = \mu_i^o$ atd.

Interpretace:

Chemický potenciál μ_i složky i (vzhledem ke standardnímu stavu) = vratná práce k přenesení 1 mol látky (ze standardního stavu) do daného stavu = „schopnost vykonat tuto práci“

Chemický potenciál (a odvozené veličiny jako fugacita a aktivita) má zásadní úlohu pro výpočet chemických a fázových rovnováh

20/23 AB09

Směs ideálních plynů: přehled

21/23
AB09

Chceme $p^{\text{st}} \rightarrow p$

$$H_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = H_m^{\text{směs id. pl.}}(p^{\text{st}}, T) = \sum_{i=1}^k x_i H_{mi}^{\circ}$$

$$S_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i S_{mi}^{\circ} - R \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}}$$

$$G_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = H_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) - TS_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T)$$

$$= \sum_{i=1}^k x_i G_{mi}^{\circ} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}}$$

kde $G_{mi}^{\circ} = H_{mi}^{\circ} - TS_{mi}^{\circ}$

$$V_m^{\text{směs id. pl.}}(T, p) = \frac{RT}{p} = \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^{\circ} \frac{p^{\text{st}}}{p}$$

Chemický potenciál v ideální kondenzované směsi

23/23
AB09

$$V_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^{\bullet}$$

$$H_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i H_{mi}^{\bullet}$$

$$S_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i S_{mi}^{\bullet} - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + RT \ln x_i$$

Příklad. Kolik energie je minimálně potřeba k získání 1 m³ sladké vody z mořské vody (3.5 hm.% NaCl, 300 K)? $M(\text{NaCl}) = 58.4 \text{ g mol}^{-1}$

100 g mořské vody:

3.5 g NaCl: $n = 3.5 \text{ g} / M(\text{NaCl}) = 0.06 \text{ mol}$ (NaCl) = **0.12 mol iontů**

96.5 g H₂O: $n = 96.5 \text{ g} / M(\text{H}_2\text{O}) = 5.36 \text{ mol}$

$$x_{\text{voda}} = \frac{5.36}{5.36 + 0.12} = 0.978, \quad n = \frac{1000000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55556 \text{ mol}$$

$$W = -n\Delta\mu = -nRT \ln x_{\text{voda}} = 3064000 \text{ J} = \underline{\underline{0.85 \text{ kWh}}}$$

Chemický potenciál v ideální plynné směsi

22/23
AB09

$$G_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^{\circ} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}}$$

$$= \sum_{i=1}^k x_i \left(\mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}} \right) = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i$$

$$\Downarrow$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$$

Příklad. Kolik energie je minimálně potřeba na

- a) rozdelení 5 m³ vzduchu na dusík (4 m³) a kyslík (1 m³)
- b) výrobu 1 m³ kyslíku ze vzduchu

Tlak = 1 bar, teplota = 300 K. Uvažujte školní vzduch 20% O₂ + 80% N₂.

a) $W = -\Delta G = T\Delta S = -nRT[0.2 \ln 0.2 + 0.8 \ln 0.8] = -pV[0.2 \ln 0.2 + 0.8 \ln 0.8] = \underline{\underline{250 \text{ kJ}}}$

b) $W = -n\Delta\mu_{\text{O}_2} = -nRT \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}} = -pV \ln 0.2 = \underline{\underline{161 \text{ kJ}}}$