

## Opakování standardních stavů

s.1  
m08

16. března 2009

- plyny: °  
čistá látka ve stavu ideálního plynu za teploty systému a standardního tlaku ( $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$  nebo  $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$ )

$$a_i = \frac{f_i}{p^{\text{st}}} = \frac{\varphi_i y_i p}{p^{\text{st}}}$$

- směsi kapalin, tuhé roztoky: •  
čistá kondenzovaná látka za teploty a tlaku systému

$$a_i = \gamma_i x_i$$

- zředěné roztoky: [x]  
standardní stav nekonečného zředění vzhledem k  $c^{\text{st}}$

$$a_i = \frac{\gamma_i c_i}{c^{\text{st}}}$$

[x] a [m] nebudeme používat

## Konverze vodního plynu – minimalizace G

[simrov.g.sh.1; simrov.g.sh.2]

s.5  
m08

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

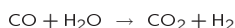
$$G = (1 - \xi_1 - 2\xi_2) \left[ G_{\text{sl}}^{\ominus}(\text{CO}) + RT \ln \left( \frac{1 - \xi_1 - 2\xi_2}{1 + n - \xi_2} p_{\text{rel}} \right) \right] + (n - \xi_1) \left[ G_{\text{sl}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}) + RT \ln \left( \frac{n - \xi_1}{1 + n - \xi_2} p_{\text{rel}} \right) \right] + (\xi_1 + \xi_2) \left[ G_{\text{sl}}^{\ominus}(\text{CO}_2) + RT \ln \left( \frac{\xi_1 + \xi_2}{1 + n - \xi_2} p_{\text{rel}} \right) \right] + \xi_1 \left[ G_{\text{sl}}^{\ominus}(\text{H}_2) + RT \ln \left( \frac{\xi_1}{1 + n - \xi_2} p_{\text{rel}} \right) \right] + \xi_2 G_{\text{sl}}^{\ominus}(\text{C})$$

zelené členy jsou nula

$G_{\text{sl}}^{\ominus}$  získáme např. z  $\log_{10} K_{\text{sl}} = -G_{\text{sl}}^{\ominus}/(RT)/\ln 10$

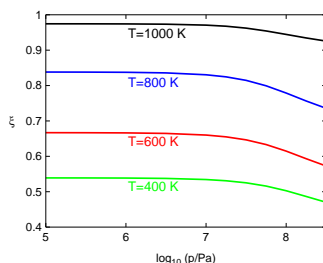
## Reakce v plynné fázi za vysokého tlaku – ukázka

s.2  
m08



$$K(T) = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2} \varphi_{\text{H}_2}}{\varphi_{\text{CO}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{\xi^2}{(1 - \xi)^2}$$

$$\xi = \frac{\sqrt{K'}}{1 + \sqrt{K'}} \quad \text{kde} \quad K' = \frac{\varphi_{\text{CO}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}}}{\varphi_{\text{CO}_2} \varphi_{\text{H}_2}} K$$



Iterační řešení:

$$\varphi_i := 1$$

REPEAT

$$K' := \frac{\varphi_{\text{CO}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}}}{\varphi_{\text{CO}_2} \varphi_{\text{H}_2}} K$$

$$\xi := \frac{\sqrt{K'}}{1 + \sqrt{K'}} \Rightarrow n_i$$

$\varphi_i :=$  z Redlichovy-Kwongovy rovnice

UNTIL dost přesné

## Roztoky elektrolytů – příklady

[xcat.ev/mgoh2.ev.ELEKTROLYTY]

s.6  
m08

Součin rozpustnosti.

Při 20 °C ( $A = 1.165 \text{ dm}^3/2 \text{ mol}^{-1/2}$ ) se v litru čisté vody rozpustí  $1.61 \cdot 10^{-4} \text{ mol Mg(OH)}_2$ . Vypočtěte

- součin rozpustnosti  $\text{Mg(OH)}_2$
- rozpustnost  $\text{Mg(OH)}_2$  v roztoku KOH ( $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ )
- rozpustnost  $\text{Mg(OH)}_2$  v roztoku  $\text{KNO}_3$  ( $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ )

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78.4 \quad \text{při } 20^\circ\text{C} \quad \text{při } 25^\circ\text{C} \quad \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 72.0$$

Hydrolyza.

Vypočtěte pH roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pro a)  $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  (uvažujte i Debye-Hückela), b)  $c = 0.0001 \text{ mol dm}^{-3}$  při 25 °C. Konstanta kyselosti  $\text{NH}_4^+$  je  $5.6 \cdot 10^{-10}$ .

Puf.

Vypočtěte pH roztoku, ve kterém je  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o koncentraci  $c_1 = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o koncentraci  $c_2 = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Jak se musí změnit  $c_1$ , aby byl roztok neutrální?  $K_{\text{d}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$ .

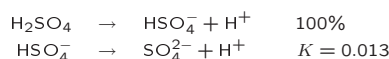
## H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – příklad

[xcat.ev/h2so4.ev.H2SO4]

s.3  
m08

Vypočtěte pH kyseliny sírové o koncentraci  $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Disociace do 1. stupně je úplná, disociační konstanta pro disociaci do 2. stupně je  $K = 0.013$  (25 °C),  $A = 1.176 \text{ dm}^3/2 \text{ mol}^{-1/2}$ .

98 °T



$c$  = počáteční (analytická) koncentrace  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$x$  = kolik disociuje do 2. stupně

Konečná rovnice:

$$\frac{(c+x)x}{c-x} \gamma^4 = K$$

kde

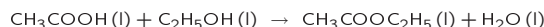
$$\gamma = \exp\left(-A \frac{\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}\right) \quad I_c = c + 2x$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\gamma(c+x)]$$

## Reakce v neelektrolytů v kapalně fázi

s.7  
m08

Příklad. Rovnovážná konstanta reakce



je  $K = 13.5$  při 25 °C. Vypočtěte rovnovážné složení při ekvimolárním nástřiku a předpokladu ideálního chování.

- methyl butyrate smells of pineapple or apple
- methyl salicylate (oil of wintergreen) smells of the ointments called Germolene and Ralgex in the UK
- methyl benzoate smells of fruity ylang-ylang
- ethyl formate smells of rum
- ethyl butyrate smells of pineapple (or strawberry?)
- ethyl salicylate smells of oil of wintergreen
- ethyl heptanoate and methyl anthranilate smell of grape
- propyl isobutyrate and isobutyl propionate smell of rum
- isobutyl formate smells of raspberries
- butyl butyrate smells of pineapple
- pentyl acetate smells of banana
- isoamyl acetate (3-methylbutyl ethanoate) smells of banana, also alarm pheromone for honey bees
- pentyl pentanoate smells of apple
- pentyl butyrate smells of pear or apricot
- propyl acetate smells of pear
- isopentyl acetate smells of pear or banana (it is used as the flavouring in the manufacturing of old fashioned Pear Drops)
- octyl acetate smells of fruity-orange
- benzyl acetate smells slightly of jasmine or peach
- ethyl phenylacetate smells of honey

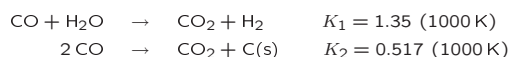
## Konverze vodního plynu – příklad

[xoctave.m/vodni.plyn.m.VODNI.PLYN]

s.4  
m08

vodni.plyn.m

Příklad. Při reakci CO a H<sub>2</sub>O mohou probíhat reakce



Vypočtěte složení, je-li na počátku  $n$  molů H<sub>2</sub>O na 1 mol CO a  $p_{\text{rel}} = p/p^{\text{st}} = 20$ .

Rovnice:

$$K_1 = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(\xi_1 + \xi_2) \xi_1}{(1 - \xi_1 - 2\xi_2)(n - \xi_1)}$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{C}(\text{s})} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}}^2} = \left(\frac{p_{\text{rel}}}{n(g)}\right)^{-1} \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}^2} = \frac{(1 + n - \xi_2)(\xi_1 + \xi_2)}{p_{\text{rel}}(1 - \xi_1 - 2\xi_2)^2}$$

Podmínky:  $n_i \geq 0$

- pro  $n < 1.3789$  vzniká uhlík (řešíme 2 simultánní rovnice)
- pro  $n > 1.3789$  nevzniká uhlík ( $\xi_2 = 0$ , řešíme jen 1. rovnici)

## Velké systémy I

s.8  
m08

Hledáme minimální systém látek, aby každá další byla lineární kombinací (tj. existovala formálně chemická reakce) těchto látek. Nazývají se **nezávislá složka** (component), další látky jsou **odvozené složky** (non-components).

Příklad. Máme systém složený z  $\{\text{ClO}_2^-, \text{H}^+, \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_2\}$ . Jak byste zvolili nezávislé složky?

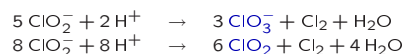


Gibbsovo stechiometrické pravidlo:

$$\text{počet nezávislých reakcí} = \text{počet látek} - \text{počet nezávislých složek}$$

$$2 = 6 - 4$$

Např.:



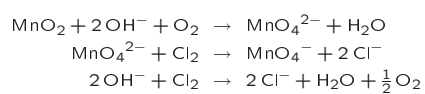
Často počet nezávislých složek = počet druhů atomů (náboj = atom) (některé reakce neprobíhají: >, izomery: <)

## Příklady

s.9  
m08

Najděte počet nezávislých složek pro systémy:

- {pentan, isopentan, neopentan}  $\Gamma$
- {voda, kys. octová, ethanol, ethylacetát}  $\varepsilon$
- $\{\text{MnO}_2, \text{OH}^-, \text{O}_2, \text{MnO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}_2, \text{MnO}_4^-, \text{Cl}^-\}$   $\mathcal{S}$



## Velké systémy II

s.10  
m08

Stechiometrická metoda:

- bilance
  - tolik rovnic, kolik je nezávislých reakcí
- pro velký počet rovnic numerické problémy

Nestechiometrická metoda (metoda minimalizace  $G$ ):

- rovnice pro množství prvků (skupin, náboje), např.

$$\begin{aligned}n(\text{ClO}_2^-) + 2n(\text{Cl}_2) + n(\text{ClO}_3^-) + n(\text{ClO}_2) &= n_0(\text{Cl}) \\ -n(\text{ClO}_2^-) + n(\text{H}^+) - n(\text{ClO}_3^-) &= 0\end{aligned}$$

- podmínky  $n_i \geq 0$
- za těchto podmínek minimalizují výraz pro  $G(n_i)$