

● 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: [c]

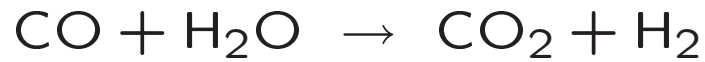
standardní stav nekonečného zředění vzhledem k c^{st}

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

($[x]$ a $[m]$ nebudeme používat)

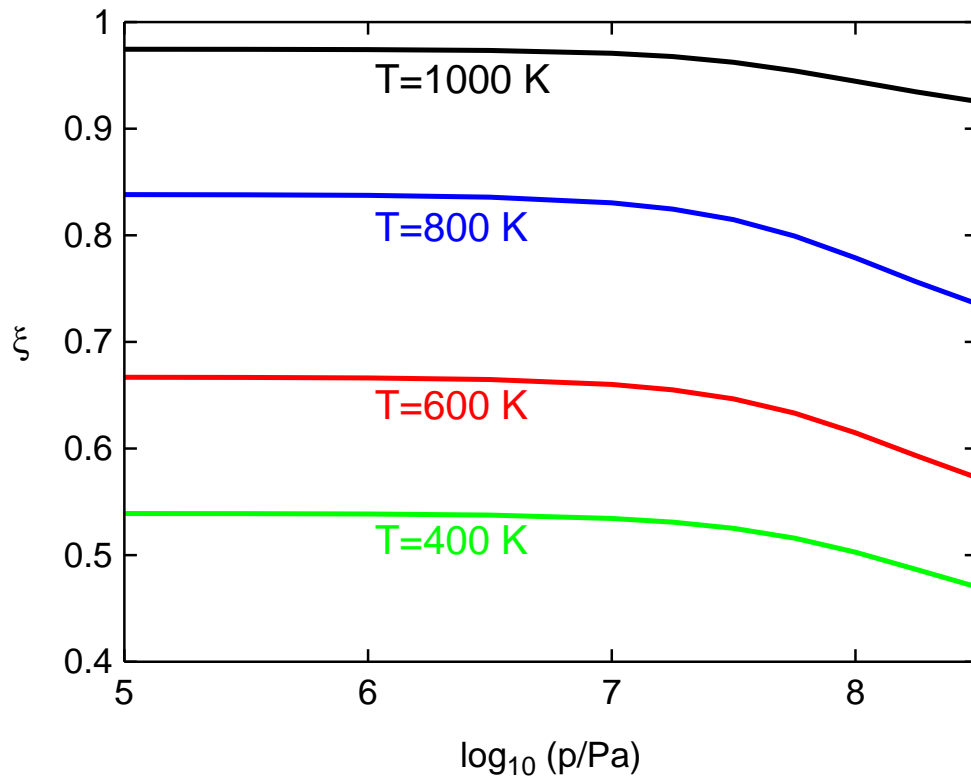
Reakce v plynné fázi za vysokého tlaku – ukázka

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

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

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

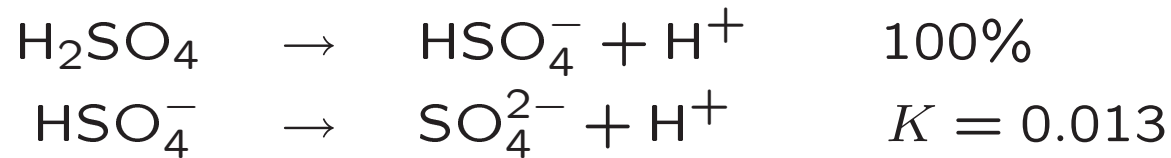
$\varphi_i :=$ z Redlichovy-Kwongovy rovnice

UNTIL dost přesné

H₂SO₄ – příklad

Vypočtete 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 H₂SO₄

x = kolik disociuje do 2. stupně

Konečná rovnice:

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

kde

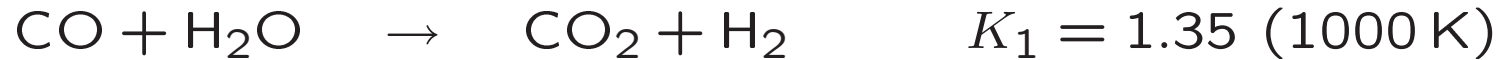
$$\gamma = \exp\left(-A \frac{\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}}\right) \quad I_c = c + 2x$$

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

Konverze vodního plynu – příklad

vodni_plyn.m

Příklad. Při reakci CO a H₂O mohou probíhat reakce



Vypočtete složení, je-li na počátku n molů H₂O na 1 mol CO a $p_{\text{rel}} = p/p^{\text{st}} = 20$.

Rovnice:

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

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

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)

Konverze vodního plynu – minimalizace G

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

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

zelené členy jsou nula

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

Roztoky elektrolytů – příklady

Součin rozpustnosti.

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

- součin rozpustnosti $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- rozpustnost $\text{Mg}(\text{OH})_2$ v roztoku KOH ($c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$)
- rozpustnost $\text{Mg}(\text{OH})_2$ v roztoku KNO_3 ($c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$)

a) $1.44 \cdot 10^{-11}$, b) $2.71 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, c) $1.89 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Hydrolyza.

Vypočtete pH roztoku NH_4Cl 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 NH_4^+ je $5.6 \cdot 10^{-10}$.

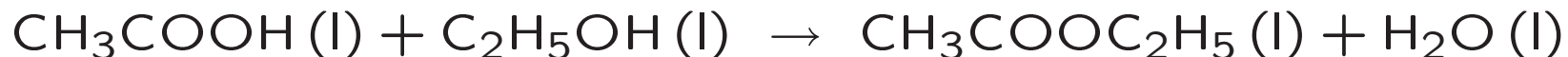
5.67 (id.: 5.63), 6.59 (bez dis. vody: 6.63)

Pufr.

Vypočtete pH roztoku, ve kterém je CH_3COOH o koncentraci $c_1 = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ a CH_3COONa o koncentraci $c_2 = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$. Jak se musí změnit c_1 , aby byl roztok neutrální? $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.75 \cdot 10^{-5}$.

4.67 (id. 4.76); $5.13 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (id. 5.71 · 10⁻⁵)

Příklad. Rovnovážná konstanta reakce



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

$$x_{\text{ester}} = 0.393 \quad (\text{expt. } 0.333)$$

- 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

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?

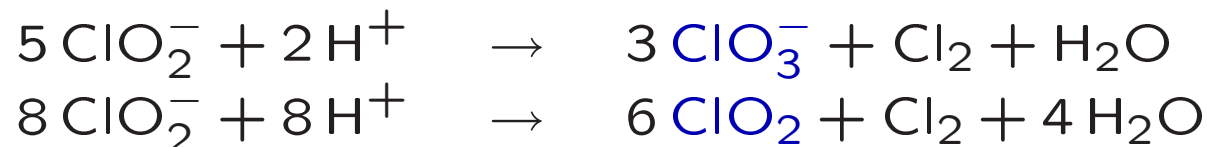
např. $\{\text{ClO}_2^-, \text{H}^+, \text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}\}$

Gibbsovo stechiometrické pravidlo:

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

$$2 = 6 - 4$$

Např.:



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

Najděte počet nezávislých složek pro systémy:

● {pentan, isopentan, neopentan}

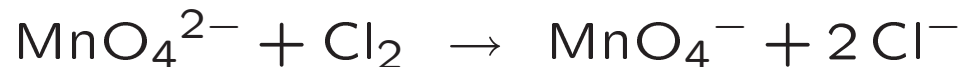
1

● {voda, kys. octová, ethanol, ethylacetát}

3

● { MnO_2 , OH^- , O_2 , MnO_4^{2-} , H_2O , Cl_2 , MnO_4^- , Cl^- }

5



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 $G(n_i)$