

CHEMICKÉ ROVNOVÁHÍ

chemický potenciál = parciální molární
Gibbsova energie

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$$

$$G = H - TS$$

$$dG = Vdp - SdT$$

↳ pro IP:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln p_{r,A}$$

std.
chem. pot.
(za STP)

relativní
tlak

$$\frac{p_A}{p^\circ}$$

↳ pro IR (ideální roztoky):

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^\circ + RT \ln \frac{c_A}{c^\circ} \\ &= \mu_A^\circ + RT \ln x_A \\ &= \mu_A^\circ + RT \ln [A] \end{aligned}$$

molární
 zlomek

→ pro reálné roztoky pomocí aktivity

$$a_A = f_A [A]$$

aktivitní
 koef.

podmínka rovnováhy $(dG)_{T,P} = \sum \mu_i dn_i = 0$

Gibbsova zákon fází, $v + f = s + 2$

stupně
velnosti

odvedimo ho z podm. pro fázovou rovnováhu:
= každá složka musí mít u každé fáze
stejný chem. potenciál

$$\mu_1^I = \mu_1^F = \dots = \mu_j^F \quad i=1 \dots S$$

① závislost chem. pot. na teplotě pro led, vodu, páru
+ změna při změně fázek

$$dG = Vdp - SdT$$

٤

$$dG_m = V_m dp - S_m dT \Rightarrow \left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right) = -S_m$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = +V_m$$

S roztocí T
blesá m

→ restoring rest p

→ pro ~~oder~~:

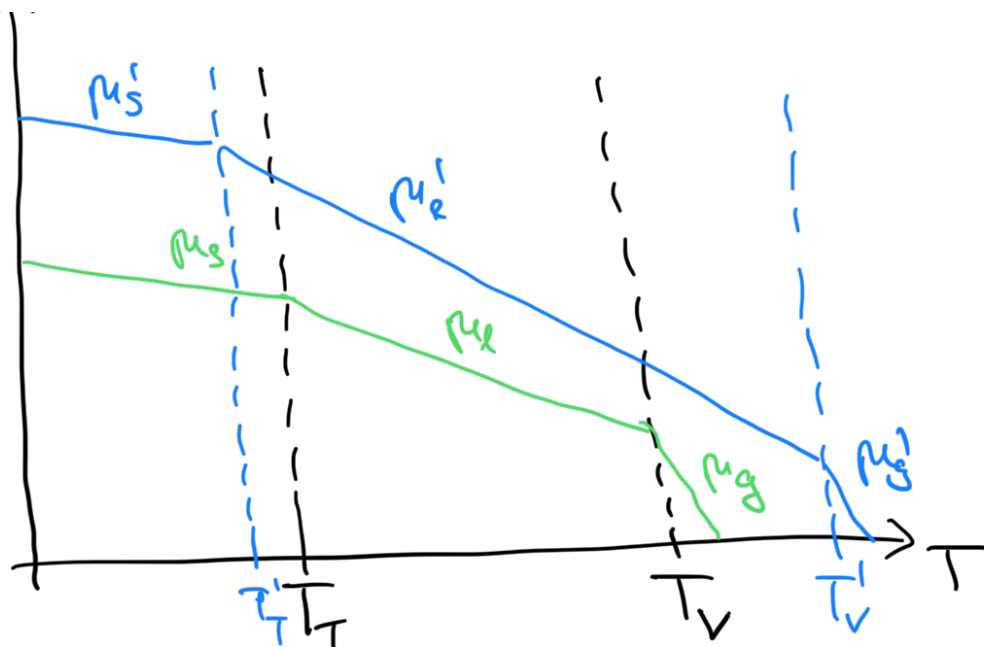
$$S_m(s) \prec S_m(q) \ll S_m(g)$$

nejaspoš.

nejméně 68.

$$V_m(s) \underline{=} V_m(l) < V_m(g)$$

anomalie vody! (jinak <)



② červený fosfor, bílý fosfor $T = 298,15 \text{ K}$
 $S_m = 63,15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $S_m = 44,35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H_{\text{č} \rightarrow \text{b}} = 18,41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G = H - TS$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = 18,41 \cdot 10^3 - 298 \cdot (44,35 - 63,18) = 24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

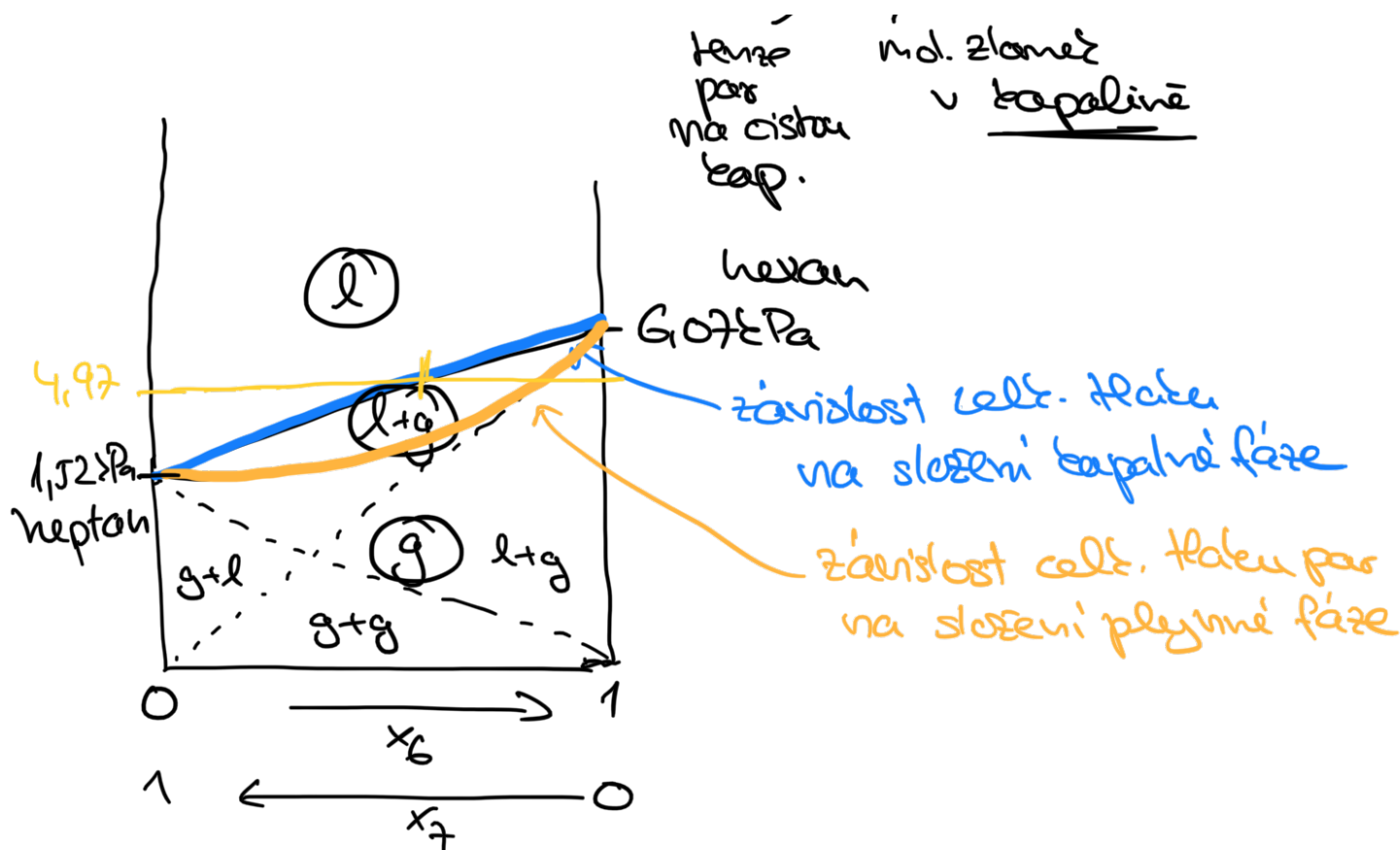
červený je stabilnější

③ podm. rovn. $(dG)_{T,p} = \sum \mu_i dn_i = 0$

fáz. rovn. $\mu_i^T = \mu_i^F = \dots = \mu_i^S \quad i=1 \dots s$

$\Rightarrow$ Gibbsův zákon fází $v + f = s + 2$

④ Raoultův zákon $P_A = P_A^* \cdot x_A$



→ složení kapaln. fáze:

$$P_6 = P_6^* x_6 \quad P_6^* = 607 \text{ kPa}$$

$$P_7 = P_7^* x_7 \quad P_7^* = 1,52 \text{ kPa}$$

$$x_6 + x_7 = 1$$

$$P_6 + P_7 = P_{\text{tot}} = 4,97 \text{ kPa}$$

$$\Rightarrow 607 \cdot x_6 + 1,52(1-x_6) = 4,97 \Rightarrow x_6 = 0,9758$$

$$x_7 = 0,242$$

→ plynná fáze:

$$y_6 = \frac{P_6}{P_{\text{tot}}} = \frac{607 \cdot 0,9758}{4,97} = 0,926 = y_6$$

$$0,074 = y_7$$

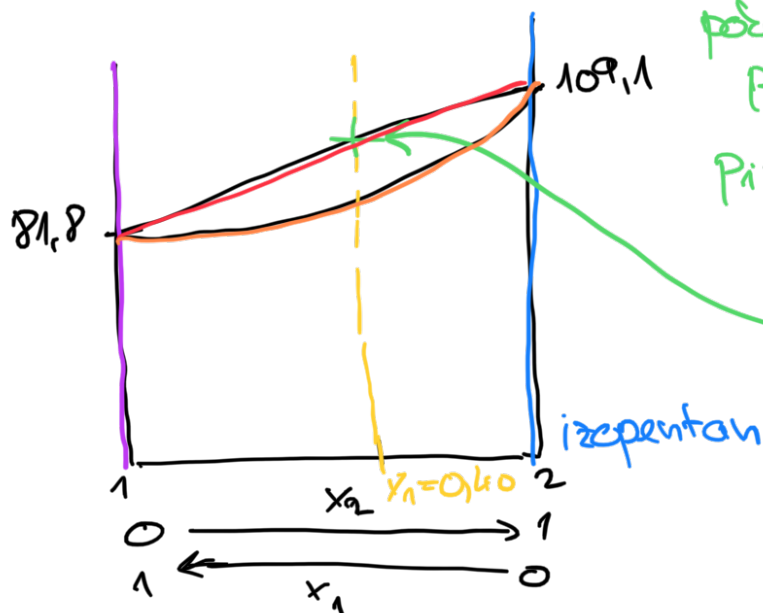
$$y_6 + y_7 = 1$$

7) ... (2,2,1,15V)

5) Směs pentanu + n-pentanu při 30°C (303,15 K)

$$P_1^* = 81,8 \text{ kPa} \text{ pentan}$$

$$P_2^* = 109,1 \text{ kPa} \text{ izopentan}$$



potenci by směs dosahovala
pouze teplotní fázi:

$$P_i = x_i P_i^* \rightarrow \left. \begin{array}{l} P_1 = 32,72 \text{ kPa} \\ P_2 = 65,45 \text{ kPa} \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P_{\text{tot}} = 98,17 \text{ kPa}$$

$$\text{ale } P_{\text{tot}} = 95 \text{ kPa nebo } 97 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{tot}} < 98,17 \text{ kPa}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{l+g}} \text{ nebo } \underline{\underline{g}}$$

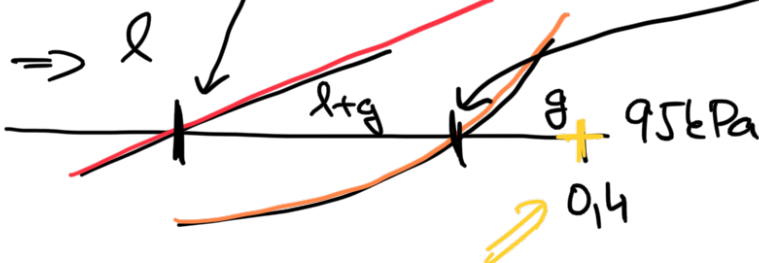
Ⓐ) $P_{\text{tot}} = 95 \text{ kPa} :$

$$P_1 + P_2 = P_{\text{tot}} = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1) = 95$$

$$\Rightarrow x_1 = 0,516$$

$$x_2 = 0,484$$

$$a \ y_1 = \frac{P_1}{P_{\text{tot}}} = \frac{P_1^* x_1}{P_{\text{tot}}} = 0,445$$



$\Rightarrow$ při 95 kPa pouze plynná fáze

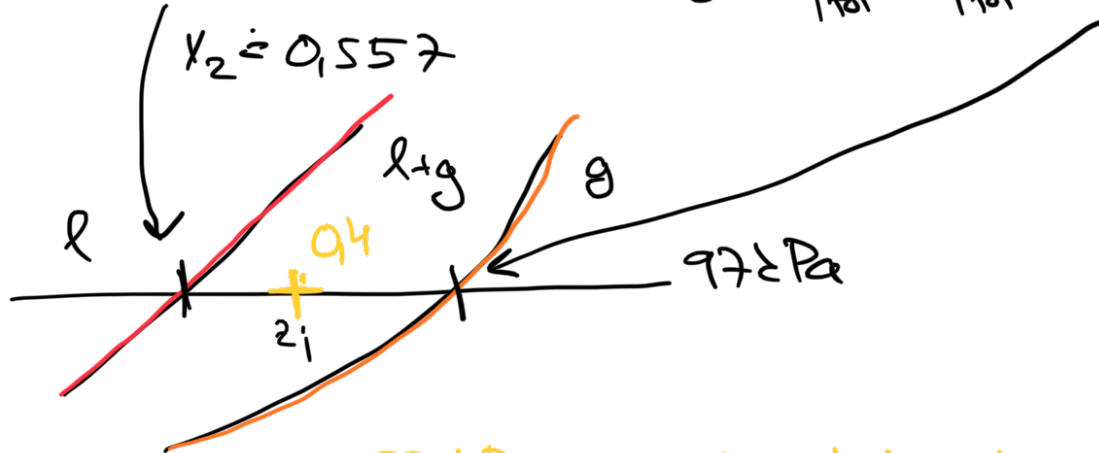
Ⓑ) $P_{\text{tot}} = 97 \text{ kPa}$

$$P_1 + P_2 = P_{\text{tot}} = P_1^* x_1 + P_2^* (1 - x_1) = 97$$

$$\Rightarrow x_1 = 0,443$$

$$a \quad y_1 = \frac{P_1}{P_{\text{tot}}} = \frac{P_1^* x_1}{P_{\text{tot}}} = 0,374$$

$$x_2 = 0,557$$



$\Rightarrow$ při 97 kPa směs kapalné a plynné fáze

$$n_{\text{tot}} = n_{1l} + n_{1g} + n_{2l} + n_{2g} = n_1 + n_2 = n_g + n_l$$

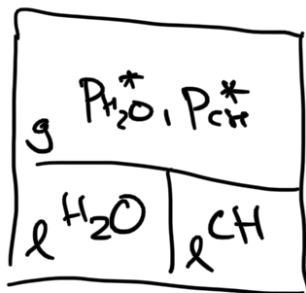
$$x_1 = \frac{n_{1l}}{n_l} \quad x_2 = \frac{n_{2l}}{n_l} \quad y_1 = \frac{n_{1g}}{n_g} \quad y_2 = \frac{n_{2g}}{n_g} \quad z_1 = \frac{n_{1g} + n_{1l}}{n_{\text{tot}}}$$

$$n_l \cdot z_1 + n_g \cdot z_1 = n_{1l} + n_{1g} = x_1 n_l + y_1 n_g$$

$$\Rightarrow \frac{n_g}{n_l} = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - z_1} = \underline{\underline{1,65}}$$

⑥ destilace vodní parou

voda a dimethylnamín



$$P = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CH}_3} = P_{\text{H}_2\text{O}}^* + P_{\text{CH}_3}^* = 740 \text{ torr}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^* = 732,04 \text{ torr}$$

$$P_{\text{CH}_3}^* = 7,96 \text{ torr}$$

předpokládáme ideální chování: $pV = nRT = \frac{m}{M} RT$

$$\Rightarrow m_{\text{CH}_3} = \frac{P_{\text{CH}_3}^* V M_{\text{CH}_3}}{RT}$$

$$\Rightarrow m_{\text{tot}} = \frac{V}{RT} (P_{\text{CH}_3}^* M_{\text{CH}_3} + P_{\text{H}_2\text{O}}^* M_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \} \Rightarrow$$

$$d \cdot M_{\text{tot}}$$

$$\Rightarrow W_{\text{eth}} = \frac{m_{\text{eth}}}{m_{\text{tot}}} = \frac{p_{\text{eth}}^* M_{\text{eth}}}{p_{\text{eth}}^* M_{\text{eth}} + p_{\text{H}_2\text{O}}^* M_{\text{H}_2\text{O}}} = \dots = 0,0724 \text{ (7,24\%)}$$

$$\Rightarrow \text{z 1 kg vody} = 0,0724 = \frac{m_{\text{eth}}}{m_{\text{eth}} + 1000} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{m_{\text{eth}} = 78 \text{ g}}}$$