

Reakce plynů s čistými kondenzovanými fázemi

s.1
B10

15. března 2011

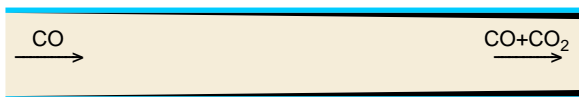
- čistě pevné látky či kapaliny (ne směsi či roztoky): $a_i = 1$
- nezahrnujeme je do $n^{(g)}$ (sčítáme jen přes plyny) ani do $\nu^{(g)}$

Příklad. Oxid uhelnatý se vede potrubím, v němž se udržuje teplota 1300 K a tlak 202 kPa. Přitom může probíhat reakce



- a) Kolik gramů sazí vznikne z 1 molu přiváděného plynu?
 b) Kolik musíme přidat CO_2 k 1 mol CO , aby nedošlo k tvorbě sazí?
 Data: $K = 0.00515$.

$$0.0100 \text{ mol CO} / 1 \text{ mol CO} = 0.0100 \text{ mol CO}_2 / 1 \text{ mol CO}_2 = 0.0100 \text{ mol C} / 1 \text{ mol C} = 0.0100$$



Rozkladné reakce pevných látek

s.2
B10

Při rozkladu čisté pevné látky (příp. kapaliny) uniká plyn (plyny).

(Normální) rozkladná teplota: $\sum_{i \in \text{plyny}} p_i = p^{\text{st}}$

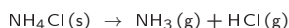
Příklad.



$$K = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\text{st}}}$$

rozkladná teplota: $p_{\text{CO}_2} = p^{\text{st}} \Rightarrow K(T_{\text{rozkl}}) = 1$

Příklad.



$$K = \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{HCl}}}{a_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}}}{p^{\text{st}^2}} = \left(\frac{p_{\text{HCl}}}{p^{\text{st}}} \right)^2$$

rozkladná teplota: $p_{\text{HCl}} + p_{\text{NH}_3} = p^{\text{st}} \Rightarrow K(T_{\text{rozkl}}) = 1/4$

- $K(T)$ roste s T , protože $\Delta_r H > 0$
- $\Delta_r H < 0$ (exotermická rozkladná reakce) = exploze

Bilance v jiných proměnných

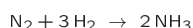
s.3
B10

Pokud $q_i = \text{const} \cdot n_i$, pak můžeme používat q_i místo n_i .

- $c_i = n_i/V$ pokud $V = \text{const}$ (plyny, přibližně roztoky při $p = \text{const}$)
- $p_i = n_i \frac{RT}{V}$ pro směs ideálních plynů za $V = \text{const}$

Rovnováha za konstantního objemu

Příklad. Reakce



probíhá za konstantního objemu a teploty. Na začátku je ve směsi 40 mol. % N_2 a 60 mol. % H_2 za tlaku 10 MPa. Jaká je hodnota K , jestliže tlak po ustavení rovnováhy byl 7 MPa? ($p^{\text{st}} = 0.1 \text{ MPa}$)

Příklad. Do autoklávu (20 °C, atmosférický tlak) o objemu 1 dm³ vložíme jeden gram pevného chloridu amonného ($M = 53.5 \text{ g mol}^{-1}$), evakuujeme a uzavřeme. Poté nádobu vytoperujeme na teplotu 600 K. Jaký bude tlak uvnitř nádoby? Rovnovážná konstanta disociace pevného chloridu amonného při 600 K je 0.0836 ($p^{\text{st}} = 101.325 \text{ kPa}$).

$$0.00500 \text{ mol} \cdot 58.5 \text{ kPa} = 0.2925 \text{ mol} \cdot \text{kPa}$$

Směr reakce

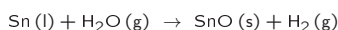
s.4
B10

15. března 2011

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

$\Delta_r G_m$	směr reakce
záporné	→
nula	rovnovážný stav
kladné	←

Příklad. Rovnovážná konstanta reakce



je při $T = 928 \text{ K}$ rovna 0.435. Určete, zda bude probíhat oxidační či redukční reakce, jestliže nad oběma samostatnými kondenzovanými fázemi je plynná směs $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ obsahující 65 mol. % vodní páry.

$$0.213 \frac{\text{JH}}{\text{mol}} \Rightarrow \text{redukce}$$

Reakce pevných látek

s.5
B10

Budeme uvažovat reakce mezi čistými pevnými látkami (příp. kapalinami). Rovnováha:

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = 1 \quad \text{čili} \quad \Delta_r G_m^\ominus = 0$$

- pokud $\Delta_r G_m^\ominus \neq 0$, dojde k rovnováze v krajních bodech intervalu
- pokud $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ (pro určitou teplotu), je více fází v rovnováze (jejich množství nelze určit)

K	$\Delta_r G_m^\ominus$	$G(\xi)$	$\xi_{\text{rovnováha}}$
< 1	> 0	roste	ξ_{min}
$= 1$	$= 0$	konstanta	$(\xi_{\text{min}}, \xi_{\text{max}})$
> 1	< 0	klesá	ξ_{max}

Reakce pevných látek – příklad

s.6
B10



Při jaké teplotě mohou spolu koexistovat tři pevné fáze Fe, FeO a Fe_3O_4 ? Určete rovnovážný stav systému při teplotách 800 K a 900 K, jsou-li na počátku dva moly Fe_3O_4 a tři moly Fe. Data:

látky	$\Delta_{\text{sl}} G_m^\ominus(800 \text{ K}) / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{sl}} G_m^\ominus(900 \text{ K}) / (\text{kJ mol}^{-1})$
Fe (s)	0	0
FeO (s)	-211.76	-205.17
Fe_3O_4 (s)	-848.54	-818.45

840 K: tři fáze v rovnováze
 900 K: 1 mol Fe, 8 mol FeO
 800 K: 2 mol Fe_3O_4 + 3 mol Fe

Roztoky elektrolytů

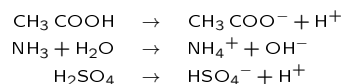
s.7
B10

silný elektrolyt: úplně disociovaný (v \odot pouze ve formě iontů)
 H_2SO_4 , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl , BaSO_4 , ...

slabý elektrolyt: i nedisociované molekuly
 organické kyseliny a zásady, NH_3 , H_2O , ...

standardní stavy: rozpouštědlo (voda): \ominus ; ve zředěných \odot $a_{\text{voda}} = 1$
 ionty: $[\ominus]$ ($a_i = \gamma_i c_i / c^{\text{st}}$)

disociační konstanta = rovnovážná konstanta disociační reakce



pH

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log \frac{c_{\text{H}^+}}{c^{\text{st}}} = -\log \frac{c_{\text{H}^+}}{\text{mol dm}^{-3}}$$

(log = dekadický logaritmus)

pH silných kyselin a zásad

s.8
B10

Příklad. Jaké je pH roztoku HCl o koncentraci 0.01 mol dm⁻³?
 Do 1. stupně disociuje ze 100 %:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}} \Rightarrow \text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \approx -\log c_{\text{H}^+} = 2$$

Příklad. Jaké je pH roztoku H_2SO_4 o koncentraci 0.001 mol dm⁻³?
 Do 1. stupně disociuje ze 100 %, do 2. stupně částečně, ale protože $c \ll K_2 = 1.3 \cdot 10^{-2}$, lze přibližně považovat kyselinu za 100 % disociovanou.

$$c_{\text{H}^+} = 2c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Rightarrow \text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \approx -\log(2c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = 2.7$$

přesněji 2.75 (částečná disociace a Debye-Hückel)

Příklad. Jaké je pH roztoku NaOH o koncentraci 0.01 mol dm⁻³ za teploty 25 °C?

$$c_{\text{OH}^-} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}, c_{\text{H}^+} = 10^{-14} / 0.01 = 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}, \text{pH} = 12$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Příklad. Jaké je pH roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o koncentraci 0.001 mol dm⁻³ za teploty 25 °C?

$$c_{\text{OH}^-} = 0.002 \text{ mol dm}^{-3}, \text{pOH} = 2.7, \text{pH} = 14 - 2.7 = 11.3$$

Příklady

s.9
B10

Příklad 1. pH roztoku kyseliny octové o koncentraci $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ je 3.902. Vypočítejte disociační konstantu.

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-3.902} = 1.26 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Příklad 2. Na základě dat příkladu 1 vypočítejte stupeň disociace α pH roztoku kyseliny octové o koncentraci 0.01 mol dm^{-3} .

$$\alpha = \frac{c_{\text{H}^+}}{c_0} = \frac{1.26 \cdot 10^{-4}}{0.01} = 0.0126$$

Obecně:

$$c_{\text{H}^+} = \xi = \sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2 + Kc_0} - \frac{K}{2} \quad K \ll c_0 \quad \sqrt{Kc_0}$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c_0}}$$

Použili jsme předpoklady:

- $c_{\text{OH}^-} \ll c_{\text{H}^+}$
- $\gamma_i = 1$ (aproximace ∞ zředěného roztoku)

Disociace vody a konstanta kyselosti

s.10
B10

Disociace vody:



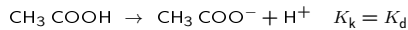
Iontový součin vody K_V :

$$K_V = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{(c^{\text{st}})^2} = 1.00 \cdot 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

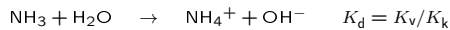
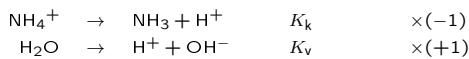
Závisí na teplotě! ($K_V(100^\circ\text{C}) = 5.13 \cdot 10^{-13}$)

Konstanta kyselosti K_k = rovnovážná konstanta deprotonace =

- kyseliny: disociační konstanta kyseliny



- zásady: disociační konstanta kyseliny konjugované k dané zásadě



pH slabých zásad

s.11
B10

Spočítejte pH vodného roztoku ethylaminu při vstupní koncentraci 0.01 mol dm^{-3} a pokojové teplotě. Konstanta kyselosti je rovna $K_k = 1.6 \cdot 10^{-11}$.

Metoda 1

$K_d = 1 \cdot 10^{-14} / 1.6 \cdot 10^{-11} = 0.000625$ a dále stejně jako pro kyseliny

předpoklad: $c_{\text{H}^+} \ll c_{\text{OH}^-}$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-}$$

Metoda 2

- bilance pro $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}^+$

- $c_{\text{H}^+} \ll c_{\text{OH}^-}$

- $c_{\text{OH}^-} = K_V/c_{\text{H}^+}$

pH velmi zředěných roztoků

s.12
B10

Předpokládali jsme (u kyselin) $c_{\text{H}^+} \gg c_{\text{OH}^-}$. Pro velmi zředěné roztoky ale $c_{\text{H}^+} \approx c_{\text{OH}^-}$ a nutno uvažovat disociaci vody.

— přesně

— $c_{\text{H}^+} = \sqrt{\left(\frac{K}{2}\right)^2 + Kc_0} - \frac{K}{2}$
(to umíte!)

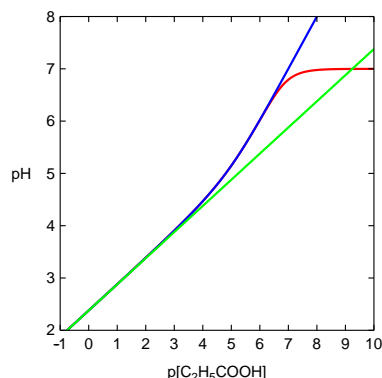
— $c_{\text{H}^+} = \sqrt{Kc_0}$
(přibližný vzorec)

Pozn:

$$p[X] = -\log c_X$$

$$pK_d = -\log K_d$$

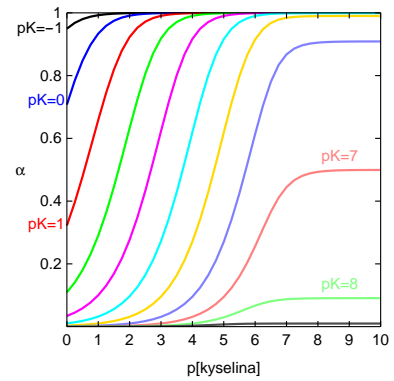
atd.



Stupeň disociace

s.13
B10

Závislost stupně disociace na síle kyseliny (pK) a její koncentraci.

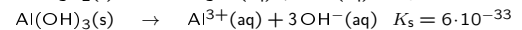
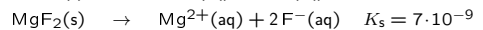
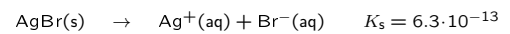


Součin rozpustnosti

s.14
B10

- Málo rozpustná sůl v roztoku úplně disociovaná

- K_s = rovnovážná konstanta rozpouštění + disociace



Příklad. Kolik BaSO_4 se rozpustí v a) čisté vodě, b) v roztoku H_2SO_4 o koncentraci $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$? $K_s = 1.0 \cdot 10^{-10}$.

$$K_s = c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} = c_{\text{Ba}^{2+}}^2 \quad (a)$$

Pozn.: V NaCl (neobsahuje Ba ani SO_4) rozpustnost poněkud vzroste, protože klesne γ_i .

Příklad. Kolik BaF_2 (v g) se rozpustí v čisté vodě za teploty 18°C ? Při této teplotě je $K_s = 1.7 \cdot 10^{-6}$. $M_{\text{BaF}_2} = 175.3 \text{ g mol}^{-1}$.

$$K_s = c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot c_{\text{F}^-}^2 = c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot (2c_{\text{Ba}^{2+}})^2 = 4c_{\text{Ba}^{2+}}^3$$