

# Reakce plynů s čistými kondenzovanými fázemi

s.1  
B10

15. března 2011

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

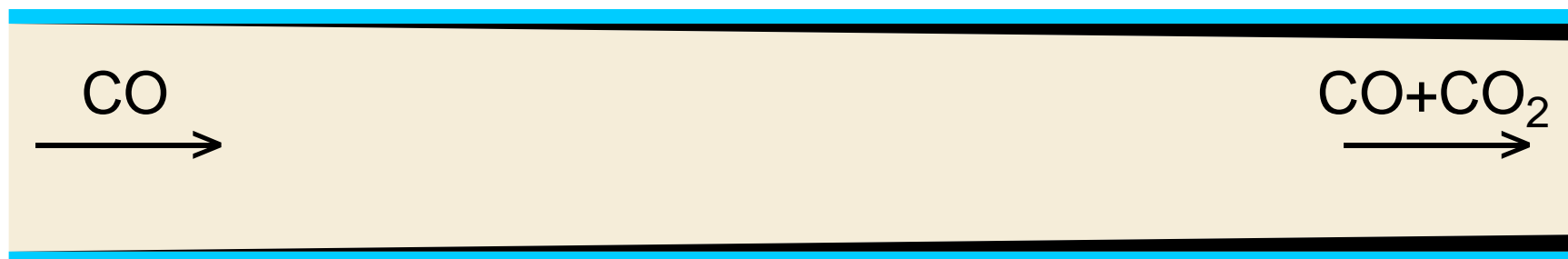
**Příklad.** Oxid uhelnatý se vede potrubím, v němž se udržuje teplota 1300 K a tlak 202 kPa. Přitom může probíhat reakce



- Kolik gramů sazí vznikne z 1 molu přiváděného plynu?
- Kolik musíme přidat  $\text{CO}_2$  k 1 mol  $\text{CO}$ , aby nedošlo k tvorbě sazí?

Data:  $K = 0.00515$ .

$$\xi = 0.0100; 0.12 \text{ g sazí}; 0.0102 \text{ mol } \text{CO}_2 / 1 \text{ mol } \text{CO}$$



# Rozkladné reakce pevných látek

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.**



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

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

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. %  $\text{N}_2$  a 60 mol. %  $\text{H}_2$  za tlaku 10 MPa. Jaká je hodnota  $K$ , jestliže tlak po ustavení rovnováhy byl 7 MPa? ( $p^{\text{st}} = 0.1 \text{ MPa}$ )

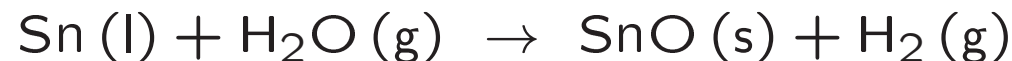
**Příklad.** Do autoklávu ( $20^\circ\text{C}$ , atmosférický tlak) o objemu  $1 \text{ dm}^3$  vložíme jeden gram pevného chloridu amonného ( $M = 53.5 \text{ g mol}^{-1}$ ), evakuujeme a uzavřeme. Poté nádobu vytemperujeme na teplotu 600 K. Jaký bude tlak uvnitř nádoby? Rovnovážná konstanta disociace pevného chloridu amonného při 600 K je 0.0836 ( $p^{\text{st}} = 101.325 \text{ kPa}$ ).

$$\xi = 0.00587 \text{ mol}, p = 58.6 \text{ kPa}$$

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

$\Delta_r G_m$	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.

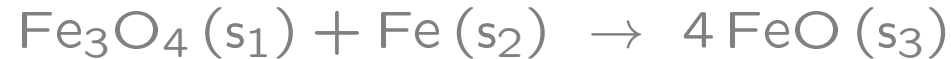
$$\frac{\Delta_r G_m}{RT} = 0.213 \Rightarrow \text{redukce}$$

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	$\xi_{\text{min}}$
$= 1$	$= 0$	konstanta	$\langle \xi_{\text{min}}, \xi_{\text{max}} \rangle$
$> 1$	$< 0$	klesá	$\xi_{\text{max}}$

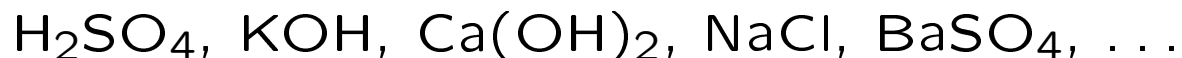


Při jaké teplotě mohou spolu koexistovat tři pevné fáze Fe, FeO a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>? Určete rovnovážný stav systému při teplotách 800 K a 900 K, jsou-li na počátku dva moly Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a tři moly Fe. Data:

látka	$\Delta_{sl}G_m^\ominus(800 \text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{sl}G_m^\ominus(900 \text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$
Fe (s)	0	0
FeO (s)	-211.76	-205.17
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-848.54	-818.45

800 K: 2 mol Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + 3 mol Fe  
 900 K: 1 mol Fe, 8 mol FeO  
 840 K: tři fáze v rovnováze

**silný elektrolyt:** úplně disociovaný (v ☉ pouze ve formě iontů)

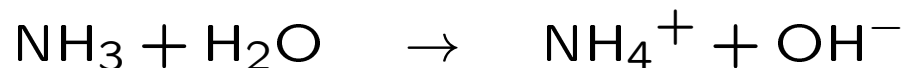


**slabý elektrolyt:** i nedisociované molekuly

organické kyseliny a zásady,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...

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

**disociační konstanta** = rovnovážná konstanta disociační reakce



pH

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \stackrel{\gamma_{\text{H}^+}=1}{=} -\log \frac{c_{\text{H}^+}}{c^{\text{st}}} = -\log \frac{c_{\text{H}^+}}{\text{mol dm}^{-3}}$$

(log = dekadický logaritmus)

**Příklad.** Jaké je pH roztoku HCl o koncentraci  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ?  
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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o koncentraci  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ?  
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.

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

přesněji 2.75 (částečná disociace a Debye–Hückel)

**Příklad.** Jaké je pH roztoku NaOH o koncentraci  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  za teploty  $25^\circ\text{C}$ ?

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

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

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

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



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

$$K_a = 10^{-1.80} = 0.0158$$

**Příklad 2.** Na základě dat příkladu 1 vypočtete stupeň disociace a pH roztoku kyseliny octové o koncentraci  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ .

$$\alpha = 0.0415, \text{ pH} = -3.38$$

Obecně:

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

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

Použili jsme předpoklady:

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

●  $\gamma_i = 1$  (aproximace  $\infty$  zředěného roztoku)

Disociace vody:



Iontový součin vody  $K_v$ :

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

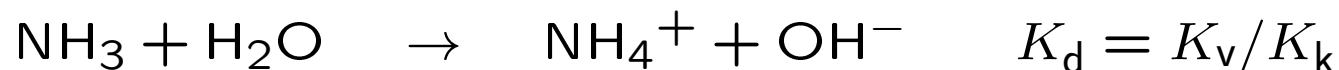
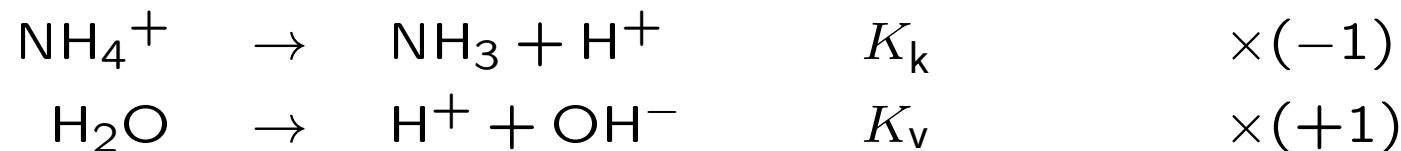
Závisí na teplotě! ( $K_v(100^\circ\text{C}) = 5.13 \cdot 10^{-13}$ )

Konstanta kyselosti  $K_k$  = rovnovážná konstanta deprotonizace =

● kyseliny: disociační konstanta kyseliny



● zásady: disociační konstanta kyseliny konjugované k dané zásadě



Spočtete pH vodného roztoku ethylaminu při vstupní koncentraci  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  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:  $c_{\text{H}^+} \ll c_{\text{OH}^-}$

pH=11,34

## 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!)

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{Kc_0}$$

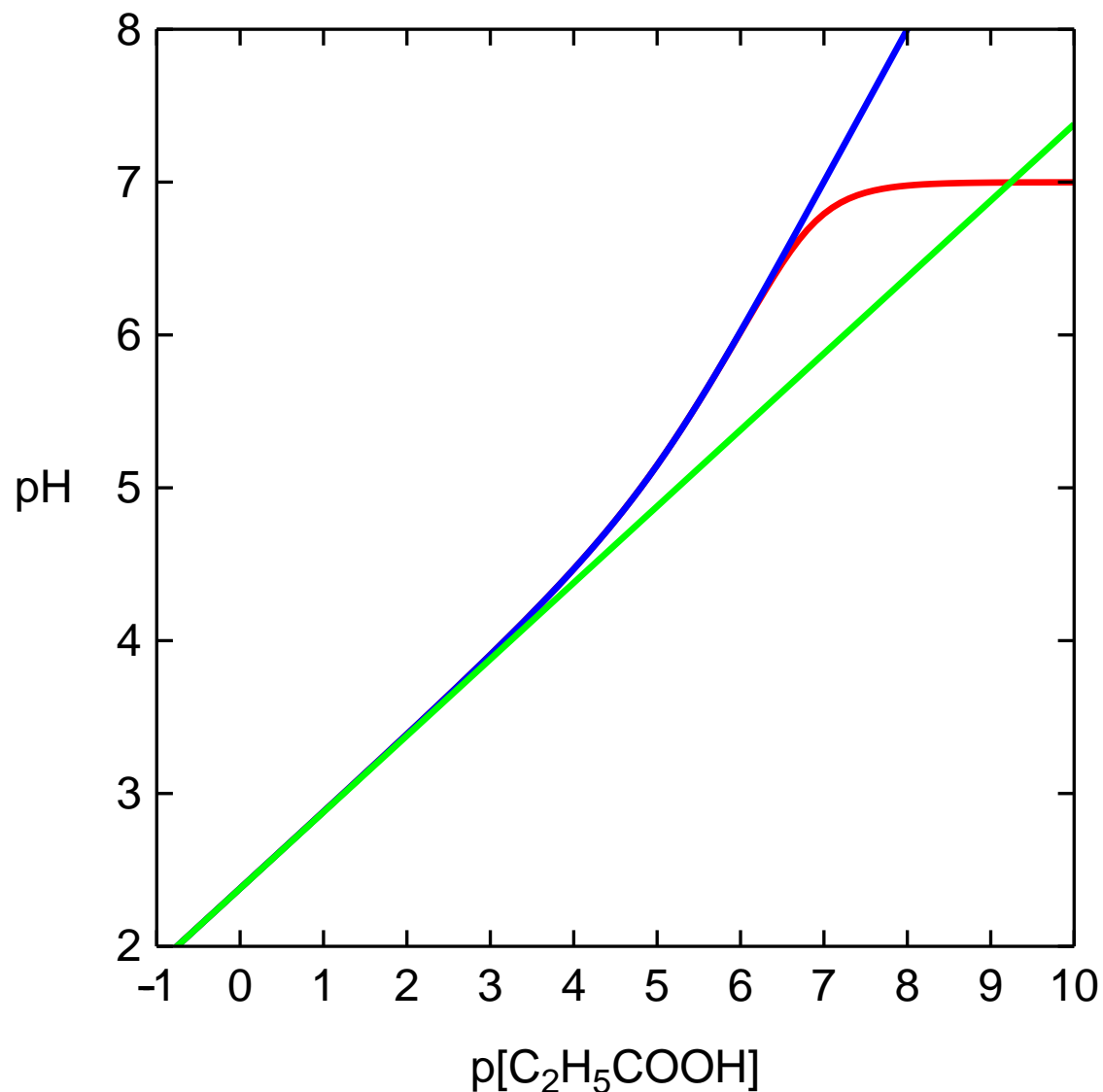
(přibližný vzorec)

Pozn:

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

$$pK_d = -\log K_d$$

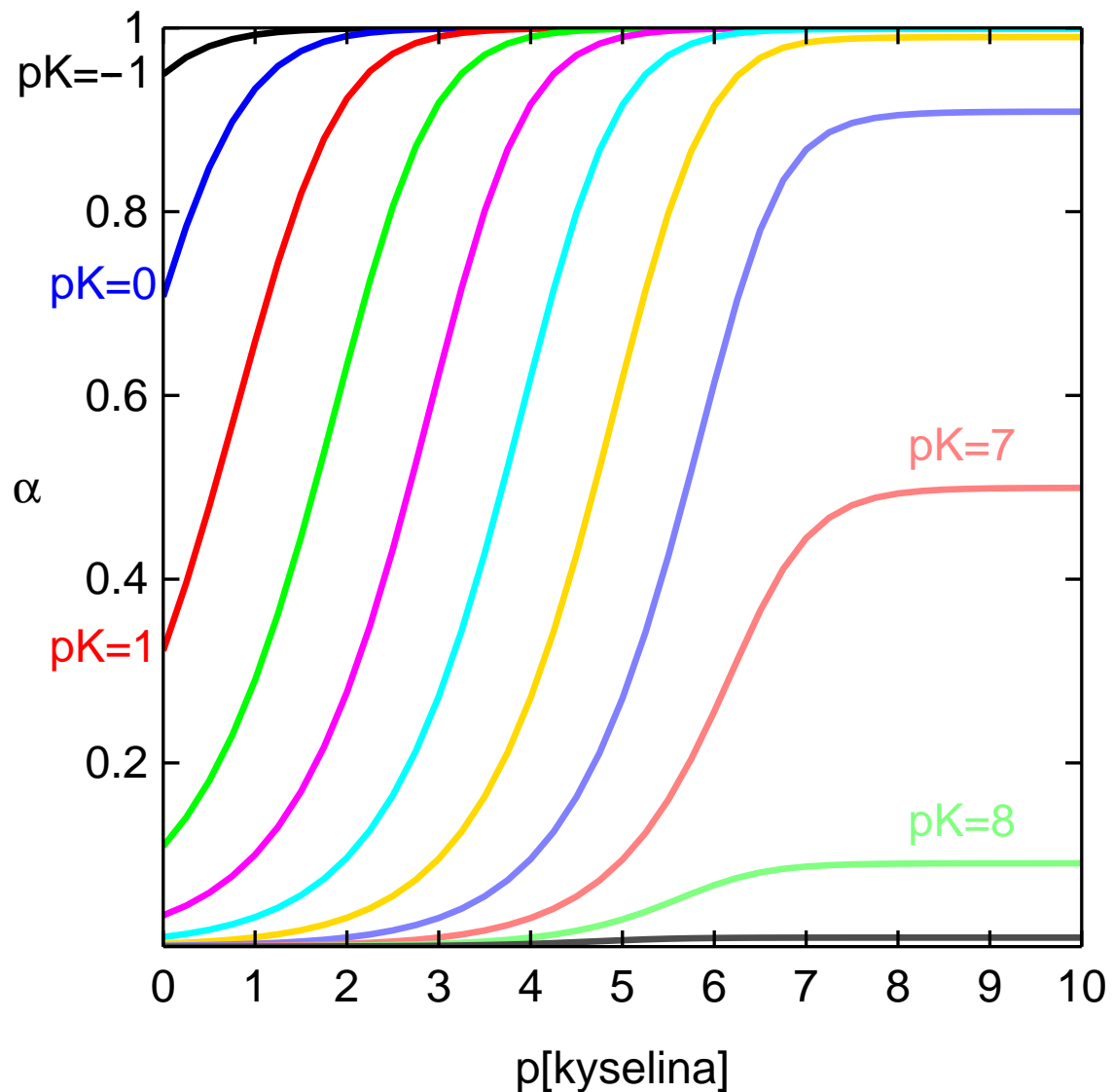
atd.



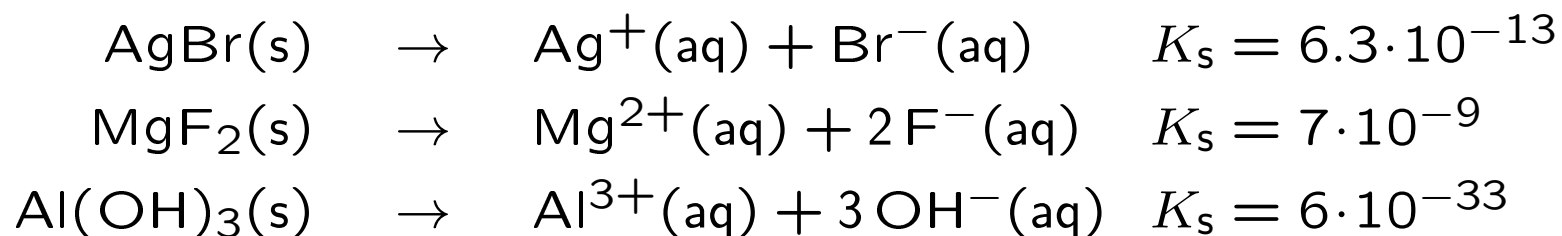
# Stupeň disociace

s.13  
B10

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



- Málo rozpustná sůl v roztoku úplně disociovaná
- $K_s$  = rovnovážná konstanta rozpouštění + disociace



**Příklad.** Kolik  $\text{BaSO}_4$  se rozpustí v a) čisté vodě, b) v roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o koncentraci  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ?  $K_s = 1.0 \cdot 10^{-10}$ .

a)  $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  b)  $1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$

Pozn.: V  $\odot$  NaCl (neobsahuje Ba ani  $\text{SO}_4$ ) rozpustnost poněkud vzroste, protože klesne  $\gamma_i$ .

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

$7.5 \text{ mmol dm}^{-3}$  nebo  $1.3 \text{ g dm}^{-3}$