Obecná chemie

CHEMICKÁ ROVNOVÁHA A ELEKTROCHEMIE

① reakční Gibbsova energie $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \qquad Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

- $\Delta_r G^\circ$: T std.
- a_i: aktivitní koef.
- ν_i: stech. koef. $\nu_i > 0$ P, $\nu_i < 0$ R

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$\ln Q = \frac{1}{RT}(\Delta_r G - \Delta_r G^\circ)$$

$$Q = \exp\left\{\frac{1}{RT}(\Delta_r G - \Delta_r G^\circ)\right\}$$

$\Delta_r G = 0$ pro rovnováhu

$$\Rightarrow \boxed{K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}}$$

pravá TD rovnovážná konst.

pozn.: $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ odvodíme (reakční doprat)

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i \underbrace{\left(\frac{dn_i}{d\xi}\right)}_{=\nu_i} d\xi$$

$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi} = \sum \mu_i \nu_i = \sum \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i)$$

$\mu_i^\circ \Rightarrow \Delta_r G^\circ$; $RT \ln Q$

→ závislost na tlaku:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p}\right)_T = 0$$

→ závislost na teplotě:

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_p \rightarrow \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{d}{dT}(\ln K) =$$

$$= \frac{d}{dT}\left(-\frac{1}{R}\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) =$$

$$= -\frac{1}{R}\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)$$

$G = H - TS$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p T - G \cdot 1}{T^2} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad H - TS$$

$$= \frac{-ST - H + ST}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \ln K}{\partial T} = +\frac{\Delta_r H}{RT^2}}$$ van't Hoff

$$\boxed{\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = -\frac{H}{T^2}}$$ Gibbs–Helmholtz

② $CH_4(g) + CO_2(g) \rightleftarrows 2\,CO(g) + 2\,H_2(g)$

$n_{CH_4}/n_{CO_2} = 1/3$ na poč.

$T = 1000$ K rovnováha s $x_{H_2} = 0{,}29$

(předpoklad IP)

rovnovážná konst. $K = \sum_i a_i^{\nu_i} = \sum_i (f_i x_i)^{\nu_i} = \sum_i f_i^{\nu_i} x_i^{\nu_i}$

$a_i = f_i x_i$

aktivitní koeficient $\gamma_i \to 1$ pro ideální chování

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2$$

poč.	n	$3n$	0	0
rovn.	$n(1-\alpha)$	$3n-n\alpha$	$2\alpha n$	$2\alpha n$

α = stupeň konverze

reakce proběhla z 81,69 %

celk. počet částic v rovnováze:

$$n_{tot} = 2n(2+\alpha)$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{tot}} = \frac{2\alpha n}{2n(2+\alpha)} = \frac{\alpha}{2+\alpha} = 0{,}29 \Rightarrow \alpha = 0{,}8169$$

$$\Rightarrow x_{CH_4} = 0{,}0325$$

$$x_{CO_2} = 0{,}387$$

$$x_{CO} = x_{H_2} = 0{,}29$$

$$\Rightarrow \text{rovnovážná konstanta } K = \frac{x_{H_2}^2 x_{CO}^2}{x_{CH_4} \cdot x_{CO_2}} = 9{,}5623$$

$\Rightarrow$ std. rx Gibbsova energie

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = 6\,093\,\text{J}$$

(3) součin rozpustnosti $K_s = [K^+]^k [A^-]^a$

20 mg Ag_3PO_4 v 3 dm^3 H_2O

$$Ag_3PO_{4(s)} \rightleftarrows 3Ag^+_{(aq)} + PO_4^{3-}_{(aq)}$$

$$K_s = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}]^1 = (3c)^3 \cdot c = 27c^4 =$$

c''_{Ag} c''_{PO_4}

$c_{Ag} = 3c_{PO_4} \equiv c$

$= 27 \cdot \left(\frac{m}{MV}\right)^4 \doteq 1,74 \cdot 10^{-18}$

(4) $pH = -\log a_{H^+}$

jedlá soda Na_2CO_3 $c = 2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$

$Na_2CO_3(s) \rightleftarrows 2Na^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$

Na_2CO_3 = sůl slabé kyseliny (H_2CO_3)
a silné zásady (NaOH)

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
disociuje úplně
⇒ dále nerozebíráme

disociuje jen částečně!

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$ $K_{b1} = \frac{K_v}{K_{a2}} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}$

$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$ $K_{b2} = \frac{K_v}{K_{a1}} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}$

$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+$ $K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$

$K_v = [OH^-][H_3O^+]$

$K_{a1} = 4,45 \cdot 10^{-7} \Rightarrow K_{b2} = 2,247 \cdot 10^{-8}$

$K_{a2} = 4,684 \cdot 10^{-11} \Rightarrow K_{b1} = 2,132 \cdot 10^{-4}$

K_b [illegible]

$\frac{c_1}{K_{b2}} > 1000 \Rightarrow$ dvojsytnou zásadu budeme uvažovat jako přibližně jednotsytnou

$\Rightarrow pH \doteq -\log[H_3O^+] = 14 + \log[OH^-] = 14 - pOH$

stupeň hydrolýzy γ:

$[CO_3^{2-}] = c_r(1-\gamma)$

$[HCO_3^-] = \gamma c_r \Rightarrow [OH^-] = c_r \cdot \gamma$

(zanedbáme ionty vzniklé disociací vody)

$K_{b1} = \frac{[OH^-][HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{c_r\gamma^2}{1-\gamma} \doteq c_r\gamma^2$

malý stupeň hydrolýzy

$\Rightarrow \gamma \doteq \sqrt{\frac{K_b}{c_r}}$

$\Rightarrow [OH^-] = c_r \cdot \gamma = \sqrt{c_r \cdot K_{b1}}$

$\Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left(\frac{K_v}{[OH^-]}\right) =$

$= -\log K_v + \log[OH^-] =$

$= -\log K_v + \log\sqrt{c_r \cdot K_{b1}}$

$= pK_v - \frac{1}{2}pK_{b1} + \frac{1}{2}\log c_r \doteq 11{,}32$

⑤ 1 dm³ 0,1 mol NaCl + 901 mol HCl

NaCl = sůl silná K + silná Z $\Rightarrow$ úplná disociace

HCl = silná K $\Rightarrow$ úplná disociace

$NaCl_{(s)} \rightleftharpoons Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

$HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

(A) iontovou sílu roztoku neuvažujeme

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (c_{HCl}) = -\log 0{,}01 = 2$

(B) uvažujeme iontovou sílu roztoku

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2}(0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2) = 0{,}11$$

(Na^+; Cl^- (NaCl); Cl^- (HCl))

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

$$a_i = f_i c_i^r$$

relativní konc. $c_r = \frac{c}{c^0}$

aktivitní koef

(I < 0,01)

$$-\log f_i = A z_i^2 \sqrt{I}$$ pro zředěné ⊙

$$-\log f_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$ pro $I < 0{,}1\,M$

Debye–Hückel

$A = 0{,}509\,mol^{-1/2} dm^{3/2}$ pro vodu

$$\Rightarrow -\log f_{H_3O^+} = \frac{0{,}509 \cdot 1 \cdot \sqrt{0{,}11}}{1 + \sqrt{0{,}11}} \doteq 0{,}126$$

$\Rightarrow$ [illegible]

$\Rightarrow [H_3O^+] = 0{,}7468$

$\Rightarrow pH = -\log(0{,}7468 \cdot 0{,}01) \doteq 2{,}13$

⑥ měrná Pt elektroda

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

redukce: $Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$

Nernstova rovnice $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$

el. potenciál

std. el. pot.

vyměněných e^-

definuje vztah mezi potenciálem kovové elektrody a aktivitou jejích iontů v roztoku u jejího povrchu

$\Rightarrow E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]}{[Mn^{2+}]}$

$\Rightarrow \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} = \exp\left\{\frac{-nF}{RT}(E - E^0)\right\} \cdot [H_3O^+]$

$= \exp\left\{-\frac{5 \cdot 96427}{8{,}314 \cdot 298}(1{,}32 - 1{,}51)\right\} \cdot 0{,}01$

$\doteq 1{,}17$