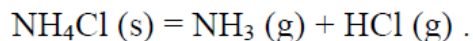


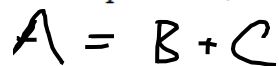
Chemické rovnováhy:

- Heterogenní rozklad
- Teplotní závislost K
- Rovnováhy v roztocích elektrolytů (disociace, pH, součin rozpustnosti)

Do uzavřené nádoby o obsahu 5 dm^3 bylo umístěno 10 g pevného chloridu amonného ($M = 53,5 \text{ g mol}^{-1}$) a nádoba byla poté vyhřáta na teplotu $625,1^\circ\text{C}$. V nádobě probíhala reakce



Vypočítejte úbytek na váze u pevné látky po ustavení rovnováhy. Rovnovážná konstanta rozkladu má pro uvedenou teplotu (standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$) hodnotu $K = 0,0089$.



$$n_B = n_C$$

$$p_B = p_C$$

$$P = p_B + p_C$$

$$K = \frac{a_B a_C}{a_A^{(s)} = 1} = a_B a_C = \left(\frac{p_B}{p^{\text{st}}} \right) \frac{p_C}{p^{\text{st}}} = \frac{p_B^2}{p^{\text{st}^2}} \Rightarrow p_B = p^{\text{st}} \sqrt{K} = 9,56 \text{ kPa}$$

(Handwritten notes in green: $= a_i^{(g)} = \frac{x_i P}{p^{\text{st}}} = \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$)

$$n_C = n_B = \frac{p_B \cdot V}{RT} = \frac{9,56 \cdot 5}{R \cdot (625,1 + 273,15)} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Delta m_A = \Delta n_A \cdot M_A = -n_B M_A = -6,4 \cdot 10^{-3} \cdot 53,5 = -0,3423 \text{ g}$$

Chemické rovnováhy

Tepelná závislost rovnovážné konstanty K – van't Hoffova izobara

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2} \xrightarrow{\text{int.}} \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Kam se posouvá rovnováha s (rostoucí) teplotou? $V_L \rightarrow P$ " $K \approx \frac{x_P}{x_{VL}}$ "

$$\frac{d \ln K}{dT} < 0$$

když $\Delta_r H < 0$ [exot.]

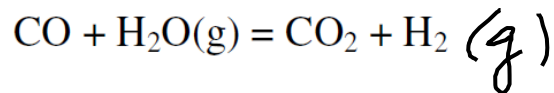
posun k V_L

$$\frac{d \ln K}{dT} > 0$$

$\Delta_r H > 0$ [endot.]

posun k P

Rovnovážná konstanta konverze vodního plynu má při teplotě 600 K hodnotu 26,853. Vypočítejte tuto konstantu při teplotě 400 K, je-li průměrná reakční entalpie reakce v uvedeném teplotním intervalu rovna $-39,79 \text{ kJ/mol}$.



$$T_1 = 600 \text{ K} \quad K_1 = 26,853$$

$$T_2 = 400 \text{ K} \quad K_2 = ?$$

$$\Delta_r H_m^\circ = -39,79 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 7,2784 \Rightarrow K_2 = e^{7,2784} = 1448,7$$

$T \downarrow \dots K \uparrow \dots X_{\text{prod}} \uparrow \text{ [exot.]}$

Dále určete, jaká musí být teplota reakce, aby byl stupeň přeměny $\alpha = 0,5$ (předpokládejte: $P = P_{\text{st}} = 101,3 \text{ kPa}$ a ekvimolární nástřik).

$$\alpha = 0,5 \quad \dots \quad K = 1 \quad \dots \quad T_3 = 1021,3 \text{ K}$$

Chemické rovnováhy ve zředěných vodných roztocích elektrolytů

Standardní stav nekonečné zředění:

Ideální roztok:

$$a_i^{\text{id.}} = \frac{C_i}{C_{\text{st}}}$$

$$C_{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^3$$

$$a_i^{\text{real}} = \frac{C_i}{C_{\text{st}}} \gamma_i^{[C_i]}$$

$$\gamma_i^{[C_i]} = 1$$

Látková bilance - látková koncentrace pomocí stupně přeměny α :

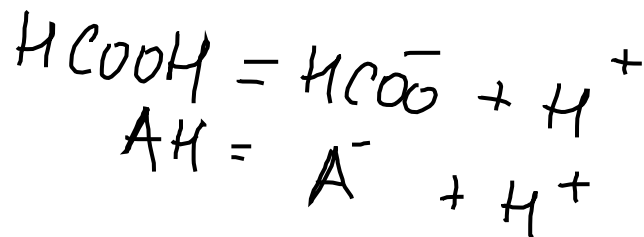
$$\frac{n_i}{V} = \frac{n_i^0}{V} (1 - \alpha) = \frac{n_i^0}{V} - \frac{n_i^0}{V} \alpha \quad / \quad \frac{1}{V}$$

$$C_i = C_i^0 (1 - \alpha)$$

28. Výpočet pH

V 1 litru vody bylo rozpuštěno 0,1 g mravenčí kyseliny ($M = 46 \text{ g mol}^{-1}$). Za předpokladu, že takto připravený roztok je ideální, vypočítejte jeho pH. Disociační konstanta mravenčí kyseliny pro standardní stav nekonečného zředění ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) má hodnotu $1,77 \cdot 10^{-4}$.

$$\text{pH} = -\log_{10} a(\text{H}^+) = -\log_{10} \frac{c_{\text{H}^+}}{c^{\text{st}}}$$



$$K = K_d = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

Bil

AH	zac.
A ⁻	C_0
H ⁺	0
	0

Rovh

$$C_0(1-\alpha) = C_0 - \alpha C_0$$

$$\alpha C_0$$

$$C_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{m_0/M}{V} = \frac{0,1/46}{1} = 2,174 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$$

28. Výpočet pH

V 1 litru vody bylo rozpuštěno 0,1 g mravenčí kyseliny ($M = 46 \text{ g mol}^{-1}$). Za předpokladu, že takto připravený roztok je ideální, vypočítejte jeho pH. Disociační konstanta mravenčí kyseliny pro standardní stav nekonečného zředění ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) má hodnotu $1,77 \cdot 10^{-4}$.

$$K = K_d = \frac{a_{\bar{A}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HA}}} = \frac{\frac{C_{\bar{A}}}{\cancel{C_{\text{st}}}} \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{st}}}}{\frac{C_{\text{HA}}}{\cancel{C_{\text{st}}}}} = \frac{1}{C_{\text{st}}} \frac{C_{\bar{A}} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{HA}}} =$$

$$= \frac{1}{C_{\text{st}}} \frac{(C_0 \alpha)^2}{C_0 (1 - \alpha)} = \frac{1}{\cancel{C_{\text{st}}}} \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} = K_d \Rightarrow C_0 \alpha^2 + \alpha K_d - K_d = 0$$

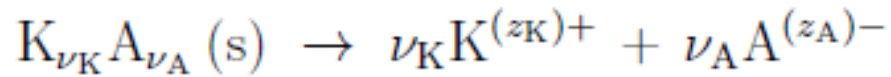
$$\alpha \in \langle 0, 1 \rangle$$

$$C_{\text{H}^+} = C_0 \alpha = 2,174 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2475 = 5,3804 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{st}}} = 3,27$$

$$\left. \begin{array}{l} D = b^2 - 4ac \\ \alpha_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} \end{array} \right\} \alpha = 0,2475$$

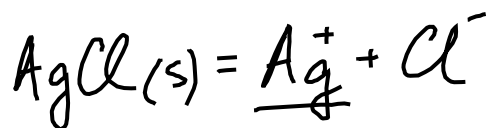
Součin rozpustnosti



$$K = K_s = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{CaF}_2(s)} = 1} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{F}^-}^2$$

30. Součin rozpustnosti

Součin rozpustnosti chloridu stříbrného má při teplotě 20°C hodnotu $1,26 \cdot 10^{-10}$ a součin rozpustnosti fluoridu vápenatého při téže teplotě je $3,4 \cdot 10^{-11}$ (pro standardní stav nekonečného zředění, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$). Která z uvedených látek má vyšší rozpustnost ve vodě? Aktivitní koeficienty pokládejte za jednotkové.

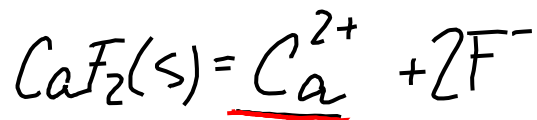


$$K_s = 1,26 \cdot 10^{-10}$$

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = c$$

$$K_s = a(\text{Ag}^+)a(\text{Cl}^-) = \left(\frac{c}{c_{\text{st}}}\right)^2$$

$$c = c_{\text{st}} \sqrt{K_s} = 1,12 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$



$$K_s = 3,4 \cdot 10^{-11}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = c$$

$$c(\text{F}^-) = 2 \cdot c$$

$$K_s = a(\text{Ca}^{2+})a(\text{F}^-)^2 = \frac{c}{c_{\text{st}}} \left(\frac{2c}{c_{\text{st}}}\right)^2 = \frac{4c^3}{c_{\text{st}}^3}$$

$$c = c_{\text{st}} \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$$

$$\text{rozp. AgCl} = 1,12 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$< \text{rozp. CaF}_2 = 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

32. Součin rozpustnosti

Sraženina jodičnanu olovnatého má být při teplotě 25°C promývána:

- (a) čistou vodou, nebo
- (b) roztokem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, nebo
- (c) roztokem KIO_3 o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

Za předpokladu, že všechny roztoky jsou ideální, vypočítejte rozpustnost $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ pro všechny tyto případy a zvolte promývací roztok tak, aby ztráty sraženiny byly co nejmenší. Součin rozpustnosti jodičnanu olovnatého je $2,6 \cdot 10^{-13}$ ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$).



$$\begin{aligned} \text{a) } c(\text{Pb}^{2+}) &= c \\ c(\text{IO}_3^-) &= 2c \end{aligned}$$

$$K_s = 2,6 \cdot 10^{-13}$$

$$K_s = \frac{c}{c^{\text{st}}} \left(\frac{2c}{c^{\text{st}}} \right)^2 = \frac{4c^3}{c^{\text{st}^3}} \Rightarrow c = c^{\text{st}} \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 4,02 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

Sraženina jodičnanu olovnatého má být při teplotě 25°C promývána:

(a) čistou vodou, nebo

(b) roztokem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, nebo

(c) roztokem KIO_3 o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

Za předpokladu, že všechny roztoky jsou ideální, vypočítejte rozpustnost $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ pro všechny tyto případy a zvolte promývací roztok tak, aby ztráty sraženiny byly co nejmenší. Součin rozpustnosti jodičnanu olovnatého je $2,6 \cdot 10^{-13}$ ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$).

$$b) \quad C^0(\text{Pb}^{2+}) = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$C(\text{Pb}^{2+}) = C^0(\text{Pb}^{2+}) + c$$

$$C(\text{IO}_3^-) = 2c$$

$$K_s = \underbrace{(c^0 + c)}_{c_{\text{st}} \text{ Pb}} \cdot \underbrace{\left(\frac{2c}{c_{\text{st}}}\right)^2}_{10^{-3}} = \left| \begin{matrix} c^0 \gg c \\ c^0 + c \approx c^0 \end{matrix} \right| = \frac{c_0}{c_{\text{st}}} \left(\frac{2c}{c_{\text{st}}}\right)^2 \Rightarrow c = 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

Sraženina jodičnanu olovnatého má být při teplotě 25°C promývána:

- (a) čistou vodou, nebo
- (b) roztokem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, nebo
- (c) roztokem KIO_3 o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

Za předpokladu, že všechny roztoky jsou ideální, vypočítejte rozpustnost $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ pro všechny tyto případy a zvolte promývací roztok tak, aby ztráty sraženiny byly co nejmenší. Součin rozpustnosti jodičnanu olovnatého je $2,6 \cdot 10^{-13}$ ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$).



$$c^0(\text{IO}_3^-) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = c$$

$$c(\text{IO}_3^-) = c^0 + 2c$$

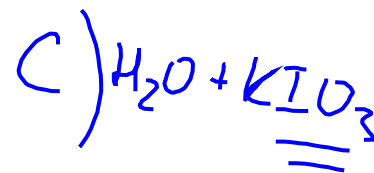
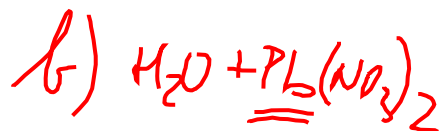
$$K_s = \frac{c}{c_{\text{st}}} \left(\frac{c^0 + 2c}{c_{\text{st}}} \right)^2 \quad \left| \begin{array}{l} c^0 + 2c \approx c^0 \\ c^0 \gg c \end{array} \right| = \frac{c}{c_{\text{st}}} \left(\frac{c^0}{c_{\text{st}}} \right)^2 \Rightarrow c = 1,07 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

32. Součin rozpustnosti

Sraženina jodičnanu olovnatého má být při teplotě 25°C promývána:

- (a) čistou vodou, nebo
- (b) roztokem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, nebo
- (c) roztokem KIO_3 o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$.

Za předpokladu, že všechny roztoky jsou ideální, vypočítejte rozpustnost $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ pro všechny tyto případy a zvolte promývací roztok tak, aby ztráty sraženiny byly co nejmenší. Součin rozpustnosti jodičnanu olovnatého je $2,6 \cdot 10^{-13}$ ($c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$).



$$c / \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)$$

$$4,02 \cdot 10^{-5}$$

>

$$1,74 \cdot 10^{-6}$$

>

$$1,04 \cdot 10^{-10}$$