

Cvičení č. 10 ze Základů fyzikální chemie (C4660) řešení  
**Chemická rovnováha**

1. Při 1500 K jsou pro danou reakci pozorovány následující změny koncentrací.  
 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$

	$2\text{SO}_2(\text{g})$	+	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{SO}_3(\text{g})$
initial conc'n	0.400 M		0.200 M		0
change due to rxn	-0.056 M		-0.028 M		+0.056 M
equilibrium conc'n	0.344 M		0.172 M		0.056 M

Jaká je rovnovážná konstanta této reakce?

Řešení:  $K_{c(1)}^\ominus = \frac{a_{\text{SO}_3}^2}{a_{\text{SO}_2}^2 \cdot a_{\text{O}_2}} = \frac{c_{\text{SO}_3}^2/c^{\ominus 2}}{c_{\text{SO}_2}^2/c^{\ominus 2} \cdot c_{\text{O}_2}/c^\ominus} \simeq \frac{0.056^2}{0.344^2 \cdot 0.172} = 0.154.$

2. Pokud budou počáteční koncentrace takové jak uvedeno v tabulce, jaké budou koncentrace v rovnováze?

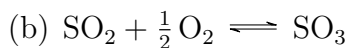
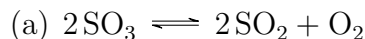
	$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_3$
Initial concentration / M	1	0.5	0

Řešení:

	$\text{SO}_2$	$\text{O}_2$	$\text{SO}_3$
Initial concentration / M	1	0.5	0
$\Delta$	$-2x$	$-x$	$2x$
Equilibrium concentration	$1 - 2x$	$0.5 - x$	$2x$
Equilibrium concentration / M	0.8	0.4	0.2

$K_{c(1)}^\ominus = \frac{a_{\text{SO}_3}^2}{a_{\text{SO}_2}^2 \cdot a_{\text{O}_2}} = \frac{c_{\text{SO}_3}^2/c^{\ominus 2}}{c_{\text{SO}_2}^2/c^{\ominus 2} \cdot c_{\text{O}_2}/c^\ominus} \simeq \frac{(2x)^2}{(1-2x)^2(0.5-x)}$   
 $x = 0.0995$

3. Jaká je rovnovážná konstanta pro reakci:



Vyjděte z příkladu č.1. Řešení:

(a)  $K_{3a}^\ominus = \frac{a_{\text{SO}_2}^2 a_{\text{O}_2}}{a_{\text{SO}_3}^2} = 1/K_{c(1)}^\ominus$

(b)  $K_{3b}^\ominus = \frac{a_{\text{SO}_3}}{a_{\text{SO}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}} = \sqrt{K_{c(1)}^\ominus}$

4. Napiš vztah pro malou změnu Gibbsovy volné energie  $dG$  pro reakci  $2\text{A} + 3\text{B} \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{D}$  pomocí malé změny jediné proměnné - stupně přeměny  $d\xi$ .

Řešení:  $dn_J = \nu_J d\xi$

A:  $dn_A = -2d\xi$

B:  $dn_B = -3d\xi$

C:  $dn_C = +1d\xi$

D:  $dn_D = +2d\xi$

Takže:  $dG = d\xi(-2\mu_A - 3\mu_B + 1\mu_C + 2\mu_D)$

5. Hodnota rovnovážné konstanty pro syntézu amoniaku ( $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ ) je  $K_p^\ominus$ . Jakou hodnotu má rovnovážná konstanta definovaná pro tuto rovnici v koncentracích? Výsledek:  $K_c^\ominus = K_p^\ominus (RT)^{-2} p^{\ominus 2}$ .
6. Nakreslete závislost Gibbsovy energie izomerizace na rozsahu reakce s číselným vyznačením  $\Delta_r G^\ominus$  a správně umístěným minimem křivky pro  $K = 1, 3, 10$  při  $T = 298\text{ K}$ .

Řešení:

$K$	$\Delta_r G^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\xi$
10	-5705	10/11
3	-2722	3/4
1	0	1/2

7. Nakreslete závislost Gibbsovy energie izomerizace na rozsahu reakce s číselným vyznačením  $\Delta_r G^\ominus$  a správně umístěným minimem křivky, je-li  $\Delta_r G^\ominus = -1000\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  a  $T = 298\text{ K}$ . Řešení:  $K = 3/2$ ,  $\xi = 3/5$
8. Vypočti rovnovážnou konstantu reakce  $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{S}(\text{s})$  při  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , jsou-li známi následující hodnoty standardních Gibbsových funkcí vzniku.

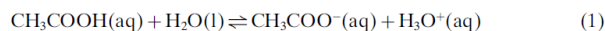
Sloučenina	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$
$\Delta_f G_{25}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-228,58	-33,60	-300,19

Řešení:  $K_p^\ominus = 5.38 \times 10^{15}$ .

9. Na čem závisí rovnovážná konstanta?

na teplotě	ano
na tlaku	ne
na zvolené reakci	ano
na stechiometrickém zápisu reakce	ano
na koncentracích výchozích látek a produktů	ne
na volbě standardních stavů jednotlivých látek	ano

10. Zde jsou dva zápisy pro disociaci kyseliny octové; první zahrnuje vodu, druhý nikoli. Z tabulky tvorných Gibbsových funkcí vypočti rovnovážnou disociační konstantu kysolosti kyseliny octové. Jsou zápisy rovnocenné?



Another way of describing exactly the same reaction is given in Eqn. 1':

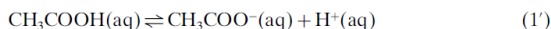


Table. Values for the Standard Gibbs Energy of Formation,  $\Delta_f G_i^\ominus(25\text{ }^\circ\text{C})$ , for Selected Species  $A_i$  in Their Standard States, as Used in This Treatise, from [5][11][62]

Species $A_i$	Standard state	$\Delta_f G_i^\ominus(25\text{ }^\circ\text{C})$ [kJ/mol]
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	solution, $c = 1\text{M}$	-396.46
$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	solution, $c = 1\text{M}$	-369.31
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	pure solvent, $x = 1$	-237.13
$\text{H}^+(\text{aq})$	solution, $c = 1\text{M}$	0
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	solution, $c = 1\text{M}$	-237.13
$\text{HO}^-(\text{aq})$	solution, $c = 1\text{M}$	-157.24

Dodatečný příklad na procvičení výpočtů pH:

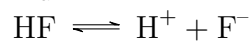
1. Vypočítejte pH 0.1 molární kyseliny chlorovodíkové a fluorovodíkové. Kyselina chlorovodíková je silná, kdežto kyselina fluorovodíková je slabá a má  $pK_a = 3.14$ .

Řešení:

(a) Pro HCl:  $\text{pH} = -\log(0.1) = 1$

(b) Pro HF:  $\text{p}K_a = -\log K_a$

$$K_a = 10^{-\text{p}K_a} = 10^{-3.14} = 7.244 \times 10^{-4}$$



	HF	H <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>
Initial concentration / M	0.1	0	0
$\Delta$	$-x$	$x$	$x$
Equilibrium concentration	$0.1 - x$	$x$	$x$
Equilibrium concentration / M	0.0918	$8.16 \times 10^{-3}$	$8.16 \times 10^{-3}$

$$K_c^\ominus = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{F}^-}}{a_{\text{HF}}} \simeq \frac{(x)^2}{(0.1-x)}$$

$\text{pH} = 2.088$