

Poznámky k seminářům z obecné chemie

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

9. prosince 2024

Obsah

1	Termodynamika	3
1.1	Zákony termodynamiky	3
1.2	Termochemie	4
1.3	Hessův zákon	5
2	pH	6
2.1	Aktivita	6
2.2	Vzorce	7
2.3	Iontový součin vody	7
2.4	Silné kyseliny a zásady	8
2.5	Slabé kyseliny a zásady	9
2.6	Soli	10
2.7	Pufry	11
3	Krystaly	12

1 Termodynamika

1.1 Zákony termodynamiky

Termodynamika je obor fyziky, který se zabývá procesy a vlastnostmi látek a polí spojených s teplem a tepelnými jevy; je součástí termiky. Vychází přitom z obecných principů přeměny energie, které jsou popsány čtyřmi termodynamickými zákony (z historických důvodů číslovány nultý až třetí):

Nultý zákon TD

Jsou-li dvě a více těles v termodynamické rovnováze s tělesem dalším, pak jsou všechna tato tělesa v rovnováze.

První zákon TD

Celkové množství energie (všech druhů) izolované soustavy zůstává zachováno.

Nelze sestavit stroj, který by trvale dodával mechanickou energii, aniž by spotřeboval odpovídající množství energie jiného druhu.

Druhý zákon TD

Teplo nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

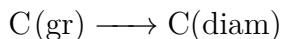
Nelze sestavit periodicky pracující tepelný stroj, který by trvale konal práci pouze tím, že by ochlazoval jedno těleso, a k žádné další změně v okolí by nedocházelo.

Třetí zákon TD

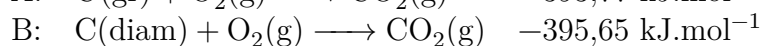
Při absolutní nulové teplotě je entropie čisté látky pevného nebo kapalného skupenství rovna nule.

1.2 Termochemie

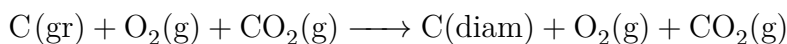
Vypočítejte reakční entalpii přeměny grafitu na diamant:



jestliže znáte entalpie reakcí:



Jelikož nás zajímá přeměna grafitu na diamant, vezmeme entalpii spalování grafitu a od ní odečteme entalpii spalování diamantu: **A–B**

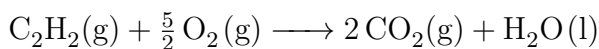


Entalpii tedy vypočítáme:

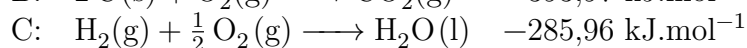
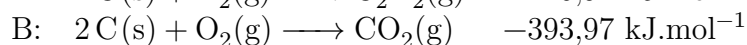
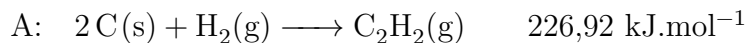
$$\Delta H_r = -393,77 - (-395,65) = 1,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Entalpie přeměny grafitu na diamant bude 1,88 kJ.mol⁻¹

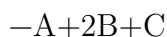
Vypočítejte entalpii spalování acetylenu:



jestliže znáte entalpie reakcí:



Zadanou rovnici získáme následující kombinací známých reakcí:



Entalpii tedy vypočítáme:

$$\Delta H_r = -226,92 - 2.393,7 - 285,96 = -1300,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Entalpie zadané reakce bude -1300,82 kJ.mol⁻¹

1.3 Hessův zákon

2 pH

2.1 Aktivita

Popisuje reálné chování roztoku. Na rozdíl od ideálního roztoku, se v reálném roztoku částice navzájem ovlivňují. Aktivita jakékoliv čisté látky v kondenzovaném stavu (kapalina nebo pevná látka) je jednotková. Aktivita plynu závisí na jeho parciálním tlaku, obvykle se označuje jako **fugacita**.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

μ_i - chemický potenciál, μ_i^0 - standardní chemický potenciál

Aktivitu lze vyjádřit jako součin molární koncentrace a aktivitního koeficientu:

$$a = \gamma c$$

Aktivitní koeficient je úměrný náboji iontů v roztoku a iontové síle roztoku

2.1.1 Iontová síla roztoku

$$\log \gamma = -0,509 z^2 \sqrt{I}$$

I - iontová síla roztoku - popisuje množství iontů v roztoku

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^n c_i z_i^2$$

c_i - molalita; z_i - náboj; 0,509 - konstanta pro vodné roztoky při 25 °C

Střední aktivitní koeficienty ve vodných roztocích při 25 °C¹

$c_m [mol.kg^{-1}]$	0,1	1,0	4,0	10,0
HCl	0,796	0,809	1,762	10,44
NaOH	0,766	0,678	0,903	3,52
KOH	0,798	0,756	1,352	6,22
H ₂ SO ₄	0,265	0,130	0,171	0,553
AgNO ₃	0,734	0,429	0,210	
Ca(NO ₃) ₂	0,48	0,35	0,42	

¹VOHLÍDAL, Jiří. Chemické tabulky. Praha: SNTL, 1982.

2.2 Vzorce

Silná kyselina $\text{pH} = -\log c$

Silná zásada $\text{pH} = 14 + \log c$

Slabá kyselina $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{p}K_A - \frac{1}{2}\log c$

Slabá zásada $\text{pH} = 14 + \frac{1}{2}\log c - \frac{1}{2}\text{p}K_B$

Sůl slabé k a silné z $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\log c + \frac{1}{2}\text{p}K_A$

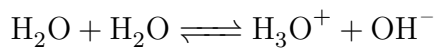
Sůl silné k a slabé z $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\log c - \frac{1}{2}\text{p}K_B$

Sůl slabé k a slabé z $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_A - \frac{1}{2}\text{p}K_B$

Pufr – kyselina $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$

Pufr – zásada $\text{pH} = 14 - \text{p}K_B - \log \frac{[B^+]}{[BOH]}$

2.3 Iontový součin vody



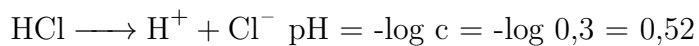
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

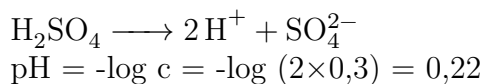
$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

2.4 Silné kyseliny a zásady

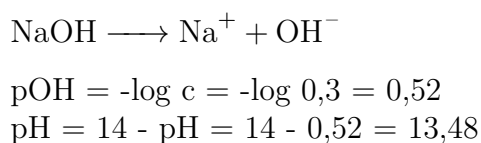
Vypočítej pH kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,3 M.



Vypočítej pH kyseliny sírové o koncentraci 0,3 M.



Vypočítej pH hydroxidu sodného o koncentraci 0,3 M.



Vypočítej pH kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1×10^{-8} M.

Chybný výpočet: $\text{pH} = -\log 1 \cdot 10^{-8} = 8$

Je nutné uvažovat iontový součin vody, pro správný výpočet musíme uvažovat tři podmínky:

1. $[\text{Cl}^-] = c$
2. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$
3. $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

Tím získáme kvadratickou rovnici:

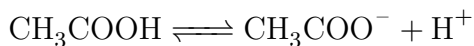
$$x^2 - cx - K_w = 0$$

$$c = 1,051 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = \mathbf{6,978}$$

2.5 Slabé kyseliny a zásady

Jaké je pH 0,2 M kyseliny octové, $pK_a = 4,76$?



$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4.76} = 0,000017$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \cdot x}{0,2-x}$$

Dosadíme za K_a a upravíme získaný výraz, čímž dostaneme kvadratickou rovnici:

$$x^2 + 0,000017x - 0,0000034 = 0$$

Kvadratickou rovnici vyřešíme pomocí diskriminantu:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-0,000017 \pm \sqrt{0,000017^2 - 4 \cdot 1 \cdot (-0,0000034)}}{2 \cdot 1}$$

Ze dvou vypočítaných kořenů zvolíme ten kladný, koncentrace nemůže být záporná.

$$x = 0,001835$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 0,001835 = 2,736$$

Zjednodušený výpočet

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x \cdot x}{0,2}$$

Dosadíme za K_a a upravíme získaný výraz, čímž dostaneme kvadratickou rovnici:

$$x^2 - 0,0000034 = 0$$

$$x = \pm \sqrt{0,0000034}$$

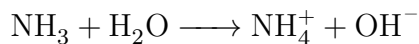
$$x = 0,001844$$

$$\text{pH} = -\log 0,001844 = 2,734$$

Vzorec pro výpočet pH:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}pK_A - \frac{1}{2} \log c = \frac{1}{2} \times 4,76 - \frac{1}{2} \log 0,2 = 2,73$$

Jaké je pH 0,25 M roztoku amoniaku



$$\text{pK}_B = 4,76$$

$$K_B = 1,74 \times 10^{-5}$$

$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x^2}{c}$$

$$x = \sqrt{K_B \times c} = \sqrt{1,74 \times 10^{-5} \times 0,25} = 2,09 \times 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = -\log 2,09 \times 10^{-3} = 2,68$$

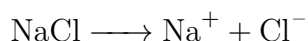
$$\text{pH} = 14 - 2,68 = \mathbf{11,32}$$

Vzorec:

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log c - \frac{1}{2} \text{pK}_B = 14 + 0,5 \log 0,25 - 0,5 \times 4,76 = 11,32$$

2.6 Soli

2.6.1 Sůl silné kyseliny a silné zásady



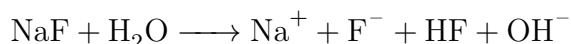
Při disociaci nedochází ke vzniku H^+ , ani OH^- iontů, hodnota pH tedy není ovlivněna.

2.6.2 Sůl silné kyseliny a slabé zásady



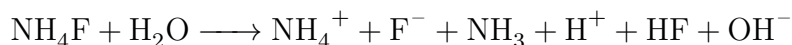
$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}(\text{pK}_b + \log c)$$

2.6.3 Sůl slabé kyseliny a silné zásady



$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log c)$$

2.6.4 Sůl slabé kyseliny a slabé zásady



$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \text{pK}_b)$$

$$\text{pK}_a(\text{HF}) = 3,17$$

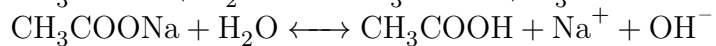
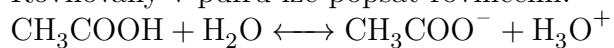
$$\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,75$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(3,17 - 4,75) = 6,21$$

2.7 Pufr

Jde o směs slabé kyseliny a její soli nebo slabé zásady a její soli. Příkladem je např. acetátový pufr - směs kyseliny octové a octanu sodného.

Rovnováhy v pufru lze popsat rovnicemi:



Přídavkem kyseliny vzniknou molekuly kyseliny octové, přídavkem zásady ionty octanu. pH roztoku se nezmění.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

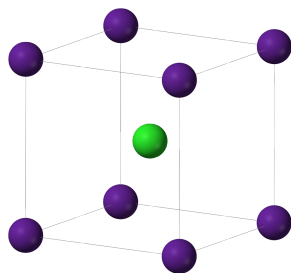
$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_b + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Pufr	Složení	Rozsah pH
Acetátový	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	3,8 - 5,8
Fosfátový	$\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,2 - 8,2
Borátový	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	8,25 - 10,25

3 Krystaly

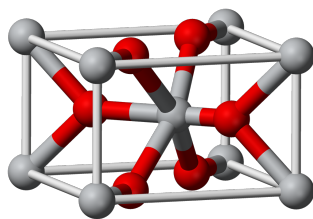
V elementární buňce rozlišujeme čtyři typy poloh:

1. Poloha uvnitř buňky, atom patří celý do jediné buňky
2. Poloha ve středu stěny, atom je sdílen dvěma buňkami. V konkrétní buňce je umístěna polovina atomu.
3. Poloha ve středu hrany, atom je sdílen čtyřmi buňkami. V konkrétní buňce je umístěna čtvrtina atomu.
4. Poloha ve vrcholu buňky, atom je sdílen osmi buňkami. V konkrétní buňce je umístěna osmina atomu.



Obrázek 1: Krystalová struktura chloridu cesného.²

Např. chlorid cesný obsahuje cesný ion ve středu kubické buňky a osm chloridových aniontů v jejích vrcholech. Cesný kation patří do krystalové buňky celý a každý chlorid tam spadá $\frac{1}{8}$, tzn. vzorec je $\text{CsCl}_{8 \times \frac{1}{8}} = \text{CsCl}$.



Obrázek 2: Krystalová struktura oxidu titaničitého.³

1. Ti: šedé, $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$
2. O: červené, $2 \times 1 + 4 \times \frac{1}{2} = 4$

²Zdroj: Benjah-bmm27/ Commons

³Zdroj: Ben Mills/ Commons