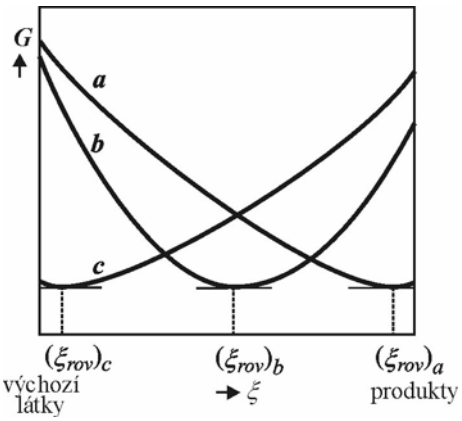
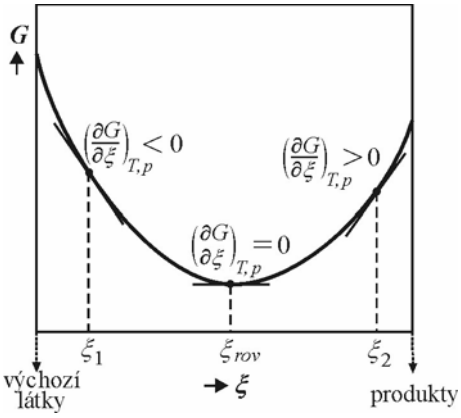
Chemické rovnováhy





$$\mathrm{d}G = \Sigma \mu_i \, \mathrm{d}n_i \qquad [T, p]$$

$$\boxed{\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\ominus + \boldsymbol{R}T \, \Sigma \ln a_{i,\,\text{mimo rovnováhu}}^{\nu_i}}$$

$$\Delta_\mathrm{r} G^\ominus = -\boldsymbol{R}T \, \Sigma \ln a_{i,\,\mathrm{v\ rovnováze}}^{\nu_i} = -\boldsymbol{R}T \ln K \qquad \left(\Delta_\mathrm{r} F^\ominus = -\boldsymbol{R}T \ln K\right)$$

$K = K(T)$:

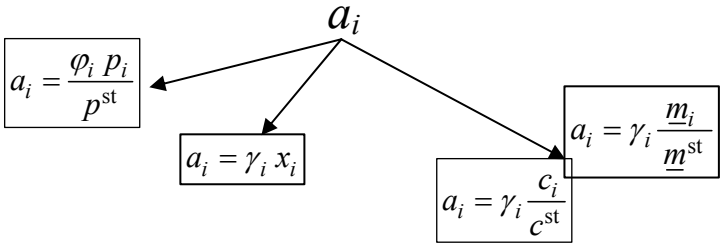
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_\mathrm{r} H^\ominus}{\boldsymbol{R}T^2} \qquad \left(\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta_\mathrm{r} U^\ominus}{\boldsymbol{R}T^2}\right)$$

integrace pro $\Delta_\mathrm{r} H^\ominus = \mathrm{konst}$, $\Delta_\mathrm{r} H^\ominus = \mathrm{a} + \mathrm{b}T$, $\Delta_\mathrm{r} H^\ominus = \mathrm{a} + \mathrm{b}T + \mathrm{c}T^2$

$K = K(p)$:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_\mathrm{r} V^\ominus}{\boldsymbol{R}T}$$

Rovnovážná konstanta z experimentálních dat:



stupeň přeměny	***rozsah reakce***
$\alpha = \frac{n_{\mathrm{K}0} - n_\mathrm{K}}{n_{\mathrm{K}0}}$, $n_\mathrm{K} = n_{\mathrm{K}0} - \alpha \cdot n_{\mathrm{K}0}$	$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, $n_i = n_{i0} + \nu_i \cdot \xi$
intenzivní veličina bezrozměrná veličina hodnota vždy od nuly do jedné nutno určit klíčovou složku	extenzivní veličina veličina s rozměrem *mol* hodnota nezáporná (velikost závisí na nástřiku) není třeba určit klíčovou složku

Rovnovážná konstanta z termochemických dat

Planckova formulace třetí věty termodynamické v zásadě vyřešila problém výpočtu rovnovážné konstanty chemické reakce bez přímého měření složení rovnovážné směsi. Tyto výpočty lze provádět různými způsoby, ale jejich podstata je vždy stejná; vždy vycházejí ze vztahu:

$$\ln K_a(T) = -\frac{\Delta_r G^{\ominus}(T)}{\boldsymbol{R}T}$$

Hodnoty $\Delta_r G^{\ominus}$ je možno vypočítat z termodynamických dat, které se tabelují nejrůznějšími způsoby:

- Z definiční rovnice pro standardní reakční Gibbsovu energii:

  $$\Delta_r G^{\ominus} = \Delta_r H^{\ominus} - T \cdot \Delta_r S^{\ominus}$$

  kde $\Delta_r H^{\ominus}$ je standardní reakční entalpie:

  $$\Delta_r H^{\ominus} = \sum_i \nu_i \, (\Delta_{sl} H^{\ominus})_i \text{ , popř. } \Delta_r H^{\ominus} = -\sum_i \nu_i \, (\Delta_{spal} H^{\ominus})_i$$

  a $\Delta_r S^{\ominus}$ standardní reakční entropie: $\Delta_r S^{\ominus} = \sum_i \nu_i \, S^{\ominus}_{m\,i}$.

  Slučovací či spalné entalpie i absolutní entropie bývají tabelovány při teplotě 298,15 K. Přepočet na jiné teploty -pomocí teplotních závislostí tepelných kapacit reagujících látek.

- Z tabelovaných hodnot standardních reakčních Gibbsových energií pro slučovací reakce, obdobně jako standardní slučovací tepla (opět při teplotě 298,15 K):

  $$\Delta_r G^{\ominus} = \sum_i \nu_i \, (\Delta_{sl} G^{\ominus})_i$$

  $\Delta_{sl} G^{\ominus}$ - standardní změna Gibbsovy energie při vzniku jednoho molu sloučeniny z prvků ve standardních stavech a podle definiční rovnice pro G platí:

  $$\Delta_{sl} G^{\ominus} = \Delta_{sl} H^{\ominus} - T \cdot \Delta_{sl} S^{\ominus}$$

  Přepočet na jiné teploty - pomocí tabelovaných závislostí tepelných kapacit na teplotě.

- Z tabelovaných hodnot logaritmů rovnovážných slučovacích konstant při zaokrouhlených hodnotách teploty.

  $$\ln K_a = \sum_i \nu_i \ln (K_{sl})_i$$

  K_{sl} - rovnovážná konstanta reakce, při níž vzniká 1 mol sloučeniny z prvků. $\Delta_{sl} G^{\ominus}$ prvků ve standardních stavech je rovna nule, takže slučovací konstanta prvků v jejich standardních stavech při libovolné teplotě je vždy rovna jedné.

Při výpočtech rovnovážné konstanty je vždy nutno uvážit standardní stavy, pro které jsou termodynamická data uvedena a v některých případech je třeba slučovací Gibbsovu energii přepočítat. Při reakcích ve vodných roztocích se většinou volí standardní stav složka v ideálním roztoku o jednotkové koncentraci. Na základě třetí věty termodynamické je možno získat slučovací Gibbsovu energii látek v krystalickém stavu, $\Delta_{sl} G^{\ominus}$ (s). Pro výpočet rovnovážné konstanty reakcí probíhajících v roztocích je však třeba znát $\Delta_{sl} G^{\ominus}$ (aq).

Změna Gibbsovy energie při přechodu jednoho molu látky z ideálního krystalického stavu do stavu látky rozpuštěné v ideálním roztoku o jednotkové koncentraci (1 mol kg^{-1} nebo 1 mol dm^{-3}),

$$\Delta G \text{ (s} \rightarrow \text{aq)} = \Delta_{sl} G^{\ominus} \text{ (aq)} - \Delta_{sl} G^{\ominus} \text{ (s)}$$

může být vyjádřena jako součet změn Gibbsových energií dvou kroků:

1. Rozpuštění krystalů ve vodě na nasycený roztok. Protože v nasyceném roztoku je rovnováha mezi nerozpuštěnými krystaly a roztokem, je pro tento děj $\Delta G_1 = 0$.
2. Zředění nasyceného roztoku (aktivita $a_{nas} = \gamma_{nas} \cdot \underline{m}_{nas}$) na standardní roztok o $a = 1$

$$\Delta G_2 = \boldsymbol{R}T \ln \frac{1}{a_{nas}} = -\boldsymbol{R}T \ln (\gamma_{nas} \cdot \underline{m}_{nas})$$

a

$$\Delta_{sl} G^{\ominus} \text{ (aq)} = \Delta_{sl} G^{\ominus} \text{ (s)} + \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta_{sl} G^{\ominus} \text{ (s)} - \boldsymbol{R}T \ln (\gamma_{nas} \cdot \underline{m}_{nas})$$

Biochemický standardní stav

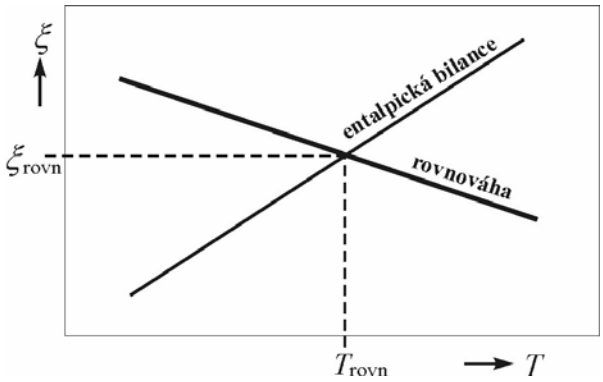
Mnohých reakcí probíhajících v živých organismech se zúčastňují ionty H^+. $\Delta_r G^{\ominus}$ takových reakcí odpovídá standardnímu stavu, v němž jsou aktivity všech složek jednotkové, tedy i $a_{H+} = 1$, tj. pH = 0. To je ovšem velmi vzdáleno fyziologické hodnotě pH, která je přibližně rovna sedmi. Proto byl konvencí zaveden pro biochemické reakce jako standardní stav pro vodíkové ionty $c_{H+}^{st} = 10^{-7}$ mol dm^{-3} , pH ≈ 7

Neizotermní průběh reakce:

- Entalpická bilance

  $Q = Q(T, \xi) \Rightarrow \quad [\xi = \xi(T)]_{\text{bilance}}$
- Rovnováha:

$$\left.\begin{array}{l} K = K(\xi) \\ \left(\dfrac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \dfrac{\Delta_r H^{\ominus}}{\boldsymbol{R}T^2} \end{array}\right\} \Rightarrow \; [\xi = \xi(T)]_{\text{rovnováha}}$$



Simultánní reakce:

(1) A = B + C v plynné fázi **(rozsah ξ_1)**

$$\boldsymbol{K_1} = \frac{\xi_1^2}{(n_{A0} - \xi_1 - \xi_2)} \cdot \frac{p/p^{st}}{(n_{A0} + \xi_1 + \xi_2)}$$

v roztoku: $x_1 = \xi_1 / V$

$$\boldsymbol{K_1} = \frac{x_1^2}{(c_{A0} - x_1 - x_2)} \cdot \frac{1}{(c_{A0} + x_1 + x_2)} \cdot \frac{1}{c^{st}}$$

(2) A = R + S v plynné fázi **(rozsah ξ_2)**

$$\boldsymbol{K_2} = \frac{\xi_2^2}{(n_{A0} - \xi_1 - \xi_2)} \cdot \frac{p/p^{st}}{(n_{A0} + \xi_1 + \xi_2)}$$

v roztoku: $x_2 = \xi_2 / V$

$$\boldsymbol{K_2} = \frac{x_2^2}{(c_{A0} - x_1 - x_2)} \cdot \frac{1}{(c_{A0} + x_1 + x_2)} \cdot \frac{1}{c^{st}}$$

Rovnováhy v roztocích elektrolytů

$$K_{\nu_K} A_{\nu_A} = \nu_K K^{z_K} + \nu_A A^{z_A}$$

Podmínka elektroneutrality roztoku: $\nu_K \cdot z_K = \nu_A \cdot z_A$

$$\underbrace{c \cdot \nu_K}_{c_K} \cdot z_K = \underbrace{c \cdot \nu_A}_{c_A} \cdot z_A$$

$$G = \underbrace{n_1 \cdot \mu_1}_{\text{rozpouštědlo}} + \underbrace{n_2 \cdot \mu_2}_{\substack{\text{rozpuštěný} \\ K_{\nu_K} A_{\nu_A}}} = n_1 \cdot \mu_1 + n_2 \cdot (\nu_K \cdot \mu_K + \nu_A \cdot \mu_A)$$

Střední chemický potenciál elektrolytu:

$$\mu_{2\pm} = \frac{\nu_K \cdot \mu_K + \nu_A \cdot \mu_A}{\nu_K + \nu_A}$$

Střední iontová aktivita: $a_{2\pm} = (a_K^{\nu_K} \cdot a_A^{\nu_A})^{1/(\nu_K + \nu_A)}$

Střední aktivitní koeficient: $\gamma_{2\pm} = (\gamma_K^{\nu_K} \cdot \gamma_A^{\nu_A})^{1/(\nu_K + \nu_A)}$

pH roztoků slabých kyselin a zásad a jejich solí

Slabé kyseliny: $AH = A^- + H^+$

$H_2O = H^+ + OH^-$ iontový součin vody K_v

Slabé zásady:

Disociační konstanta zásady (ve starších tabulkách, v *Tabulce XI ve Sbírce příkladů z FCH II*)

$B + H_2O = BH^+ + OH^-$ rovnovážná konstanta K_B

Disociační konstanta kyseliny konjugované k uvažované zásadě – konstanta kyselosti BH^+

$BH^+ = B + H^+$ rovnovážná konstanta K_{BH^+}

Disociace vody:

$H_2O = H^+ + OH^-$ iontový součin vody K_v

Vztah mezi rovnovážnými konstantami: $K_B \cdot K_{BH^+} = K_v$

Hodnoty disociačních konstant některých slabých zásad a konstant kyselosti konjugovaných kyselin

t = 25°C (standardní stav c^{st} = 1 mol dm^{-3})

zásada B		K_B	konjugovaná kyselina BH^+	K_{BH^+}
piperidin	$C_5H_{10}NH$	$1{,}34\cdot10^{-3}$	$C_5H_{10}NH_2^+$	$7{,}52\cdot10^{-12}$
methylamin	CH_3NH_2	$4{,}58\cdot10^{-4}$	$CH_3NH_3^+$	$2{,}2\cdot10^{-11}$
ethylamin	$C_2H_5NH_2$	$4{,}58\cdot10^{-4}$	$C_2H_5NH_3^+$	$2{,}2\cdot10^{-11}$
propylamin	$C_3H_7NH_2$	$4{,}0\cdot10^{-4}$	$C_3H_7NH_3^+$	$2{,}5\cdot10^{-11}$
amoniak	NH_3	$1{,}80\cdot10^{-5}$	NH_4^+	$5{,}56\cdot10^{-10}$
pyridin	C_6H_5NH	$1{,}71\cdot10^{-9}$	$C_6H_5NH_2^+$	$5{,}9\cdot10^{-6}$
anilin	$C_6H_5NH_2$	$4{,}0\cdot10^{-10}$	$C_6H_5NH_3^+$	$2{,}5\cdot10^{-5}$
difenylamin	$(C_6H_5)_2NH$	$6{,}90\cdot10^{-14}$	$(C_6H_5)_2NH_2^+$	0,146

Roztok slabé zásady:

Uvažujeme dvě simultánní reakce:

- zásada B přijme proton

  $B + H^+ = BH^+$ $\quad K = 1/K_{B^+} = \dfrac{a_{BH^+}}{a_B \cdot a_{H^+}} = \dfrac{c_{BH^+}}{c_B \cdot c_{H^+}} \cdot c^{st}$ .....rozsah reakce x_1

- disociace vody

  $H_2O = H^+ + OH^-$ $\quad K_v = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = \dfrac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{(c^{st})^2}$ .....rozsah reakce x_2

Bilance: $c_B = c_0 - x_1$

$c_{BH^+} = x_1$

$c_{OH^-} = x_2$

$c_{H^+} = x_2 - x_1$, $\quad c_{H^+} = \dfrac{K_v}{c_{OH^-}} = \dfrac{K_v}{x_2}$

$$\frac{1}{K_{B^+}} = \frac{x_1}{(c_0 - x_1)(x_2 - x_1)}$$

$$K_v = (x_2 - x_1) \cdot x_2$$

$$\frac{K_v}{K_{B^+}} = \frac{x_1 \cdot x_2}{(c_0 - x_1)} \Rightarrow x_1 \cong x_2 = c_{OH^-}$$ (v roztocích zásad c_{H^+} velmi malé)

$pH = -\log K_v - pOH$

Např.:
$NH_4^+ = NH_3 + H^+$ konstanta kyselosti $K_{(NH_4^+)} = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$

- zásada NH_3 přijme proton
  $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ $K = 1/K_{(NH_4^+)}$
- disociace vody
  $H_2O = H^+ + OH^-$ K_v

$NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$ disociační konstanta: $K = \dfrac{K_v}{K_{ac\,(NH_4^+)}} = \dfrac{c_{NH_4^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{NH_3} \cdot c^{st}}$ $(a_{H_2O} = 1)$

Sůl slabé kyseliny a slabé zásady BA je v roztoku úplně disociována:

$$BA = B^+ + A^-$$

které dále reagují s vodou podle reakcí

(1) $B^+ + H_2O = BOH + H^+$ x_1, $K_1 = K_{B^+}$ (disociační konstanta konjugované kyseliny B^+)

(2) $A^- + H_2O = AH + OH^-$ x_2, $K_2 = \dfrac{K_v}{K_{dis\,(HA)}}$

($AH = H^+ + A^-$ $K_{dis(HA)}$)

(3) $H_2O = H^+ + OH^-$ x_3, $K_3 = K_v$

Bilance: c_0 – počáteční koncentrace BA, $c^{st} = 1$ mol dm^{-3}

$c_{A^-} = c_0 - x_2$

$c_{B^+} = c_0 - x_1$

$c_{HA} = x_2$

$c_{BOH} = x_1$

$c_{H^+} = x_1 + x_3$ $(-\log (x_1 + x_3) = \text{pH}$ - ideální roztok)

$c_{OH^-} = x_2 + x_3$

$$K_1 = K_{ac\,(BOH)} = \frac{c_{BOH} \cdot c_{H^+}}{c_{B^+}} = \frac{x_1 \cdot (x_1 + x_3)}{c_0 - x_1}$$

$$K_2 = \frac{K_v}{K_{dis\,(HA)}} = \frac{c_{AH} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-}} = \frac{x_2 \cdot (x_2 + x_3)}{c_0 - x_2}$$

$$K_3 = c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = (x_1 + x_3) \cdot (x_2 + x_3)$$

Rovnováhy v roztocích málo rozpustných solí

- v čisté vodě
- vliv přítomnosti solí
  - ♣ se stejnými ionty, např.
    - ☞ $Ba_3(PO_4)_2\,(s) = 3\,Ba^{2+}\,(aq) + 2\,PO_4^{3-}\,(aq)$
      $Na_3PO_4 = 3\,Na^+\,(aq) + PO_4^{3-}\,(aq)$
    - ☞ $Ba_3(PO_4)_2\,(s) = 3\,Ba^{2+}\,(aq) + 2\,PO_4^{3-}\,(aq)$
      $BaCl_2 = Ba^{2+}\,(aq) + 2\,Cl^-\,(aq)$
  - ♣ s jinými ionty, např.
    - ☞ $Ba_3(PO_4)_2\,(s) = 3\,Ba^{2+}\,(aq) + 2\,PO_4^{3-}\,(aq)$
      $NaCl = Na^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$

Debyeova-Hückelova teorie silných elektrolytů

Elektroneutrální částice – van der Waalsovy síly: $F \sim \frac{1}{r^4}$ až $\frac{1}{r^7}$

Nabité částice – elektrostatické coulombovské síly: $F \sim \frac{1}{r^2}$

Předpoklady:

- Ionty jsou hmotné body, nesou určitý náboj
- Uvažuje se pouze elektrostatické silové působení, jiné interakce se zanedbávají
- Kolem každého iontu se vytváří kulovitá „iontová atmosféra“, která obsahuje více iontů opačného náboje, než iontů, které mají náboj shodného znaménka s centrálním iontem. Poloměr této iontové atmosféry je tím menší čím menší s náboj centrálního iontu a čím větší je koncentrace elektrolytu.
- Voda jako rozpouštědlo je považována za spojité prostředí

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}$$

$$A = \frac{e^3 \cdot N_A^2 \cdot \sqrt{2\rho_1}}{8\pi(\varepsilon R T)^{3/2}} \qquad I = \tfrac{1}{2}\sum_i (\underline{m}_i \cdot z_i^2)$$

pro $I < 0{,}001$ mol kg^{-1}: $\boxed{\ln \gamma_\pm = -z_K \cdot z_A \cdot A \cdot \sqrt{I}}$ ve zředěných roztocích $\underline{m}_i = c_i$

pro $I < 0{,}1$ mol kg^{-1}

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot \sqrt{I}} \qquad \boxed{\ln \gamma_\pm = -\frac{z_K \cdot z_A \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot \sqrt{I}}} \quad (a = 1 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2})$$

(ion již není uvažován jako hmotný bod, ale jako koule o určitém poloměru, na jejímž povrchu je náboj iontu) rozprostřen