

Pro $[T, p]$ hledáme minimum funkce

$$G(n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

kde

$$n_1 = n_{1,0} + \nu_1 \xi, \dots, n_k = n_{k,0} + \nu_k \xi$$

Minimum nastane pro:

$$\Delta_r G_m = 0 \quad \text{reakční Gibbsova energie}$$

$\Delta_r G_m$	směr reakce
záporné	→
nula	rovnovážný stav
kladné	←

$$\mu_i = \mu_i^{\text{st}} + RT \ln a_i$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\text{st}} + RT \prod_{i=1}^k \ln a_i^{\nu_i} \quad \text{v rovnováze} \quad \underline{\underline{=}} \quad 0$$

Definice rovnovážné konstanty:

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_m^{\text{st}}}{RT} \right)$$

⇒ rovnovážná podmínka:

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad \left(\frac{\text{produkty}}{\text{výchozí látky}} \right)$$

- větší K : více produktů (\longrightarrow)
- menší K : více výchozích látek (\longleftarrow)

Rovnovážná konstanta II

3
09

K je bezrozměrná veličina.

K závisí na:

- zvolených standardních stavech
- zápisu reakce (stechiometrických koeficientech)
- teplotě

Opakování standardních stavů

● plyny:

$$a_i = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} = \frac{x_i p}{p^{\text{st}}} = \frac{n_i}{\sum n_j} \frac{p}{p^{\text{st}}}$$

● směsi kapalin, tuhé roztoky:

$$a_i = x_i = \frac{n_i}{\sum n_j}$$

● čisté tuhé látky:

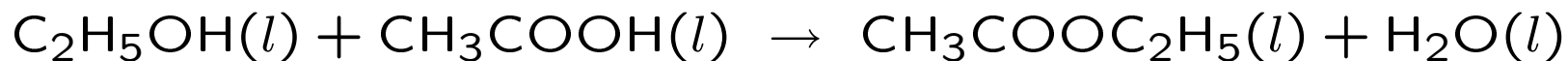
$$a_i = 1$$



$$\text{Aktivity } a_i = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} = \frac{x_i p}{p^{\text{st}}} = \frac{n_i}{\sum n_j} \frac{p}{p^{\text{st}}}$$

$$K = \frac{a_{\text{CO}_2}^2}{a_{\text{O}_2} a_{\text{CO}}^2} = \frac{n_{\text{CO}_2}^2}{n_{\text{O}_2} n_{\text{CO}}^2} \left(\frac{p}{p^{\text{st}} \sum n_i} \right)^{-1}$$

Řešení rovnováhy - kapaliny



$$\text{Aktivity } a_i = x_i = \frac{n_i}{\sum n_j}$$

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} x_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

- Pouze pevné látky:



rozhoduje znaménko $\Delta_r G_m^{\text{st}}$ je-li $\Delta_r G_m^{\text{st}} < 0$ – →
je-li $\Delta_r G_m^{\text{st}} > 0$ – ←

- Pevné látky a plyny:



Aktivity pevných látek $a_i = 1$

$$K = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\text{st}}}$$

V rovnováze p_{CO_2} je rozkladný tlak.

Je-li p_{CO_2} roven okolnímu tlaku, pak $T = \text{rozkladná teplota}$.

Bilance v látkovém množství:

na začátku

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

ξ = rozsah reakce; rozměr $[\xi] = \text{mol}$
(extenze reakce, nepřesně reakční obrat)

Klíčová složka i je ten reaktant, který první vymizí ($n_i = 0$) při průběhu reakce zleva doprava ($\Rightarrow \xi = \xi_{\max}$).

Stupeň přeměny:

$$\alpha = \frac{n_i^0 - n_i}{n_i^0} = -\frac{\nu_i \xi}{n_i^0} = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

Stechiometrická směs = vstupující látky v poměru ν_i
při 100% průběhu reakce vstupující látky vymizí zároveň



$$K = \frac{a_{\text{CO}_2}^2}{a_{\text{O}_2} a_{\text{CO}}^2} = \frac{n_{\text{CO}_2}^2}{n_{\text{O}_2} n_{\text{CO}}^2} \left(\frac{p}{p^{\text{st}} \sum n_i} \right)^{-1}$$

	CO	O ₂	CO ₂	Celkem
Počátek	n_{CO}^0	$n_{\text{O}_2}^0$	–	$n_{\text{CO}}^0 + n_{\text{O}_2}^0$
Konec	$n_{\text{CO}}^0 - 2\xi$	$n_{\text{O}_2}^0 - \xi$	2ξ	$n_{\text{CO}}^0 + n_{\text{O}_2}^0 - \xi$

$$K = \frac{(2\xi)^2}{(n_{\text{CO}}^0 - 2\xi)^2 (n_{\text{O}_2}^0 - \xi)} \left(\frac{p}{p^{\text{st}} (n_{\text{CO}}^0 + n_{\text{O}_2}^0 - \xi)} \right)^{-1}$$

● teplota (viz dále)

● tlak

$\delta\nu > 0$	$p \uparrow$	$x \downarrow$	\leftarrow
$\delta\nu = 0$	nemá vliv		
$\delta\nu < 0$	$p \uparrow$	$x \uparrow$	\rightarrow

● složení pro \rightarrow lze přidat jednu z výchozích složek

● inert (N_2) stejný vliv jako pokles tlaku

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \frac{d(\Delta_r G_m^{\text{st}}/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^{\text{st}}}{T^2}$$

 \Rightarrow

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\text{st}}}{RT^2}$$

$\Delta_r H_m^{\text{st}}$	pro vyšší T se K	rovnováha se posune
záporné	zmenší	←
kladné	zvětší	→

Le Chatelierův princip:

Soustava ve (stabilní termodynamické) rovnováze se snaží kompenzovat účinky vychýlení z rovnováhy.