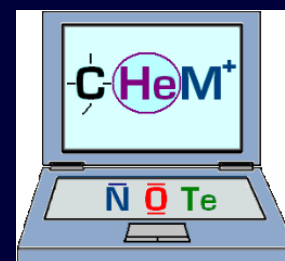


10. Chemické reakce

Chemická rovnováha



- **Termodynamický popis chemické rovnováhy**



Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti

10. Chemické reakce

Chemická rovnováha



Guldber
Waage

- rovnovážná konstanta
 - charakteristika chemické rovnováhy v reakční směsi - termodynamická
- rovnovážné složení reakční směsi
 - popis složení ve stavu chemické rovnováhy
 - rovnovážné (relativní) koncentrace, molární zlomky, aktivity, (relativní) parciální tlaky, fugacity

10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

- rozsaah reakce

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

u výchozích látek
- stechiometrické koeficienty
se záporným znaménkem

extenzivní veličina

- stupeň přeměny (výchozí) látky

$$\alpha_i = \frac{n_i^0 - n_i}{n_i^0}$$

intenzivní veličina

10. Chemické reakce

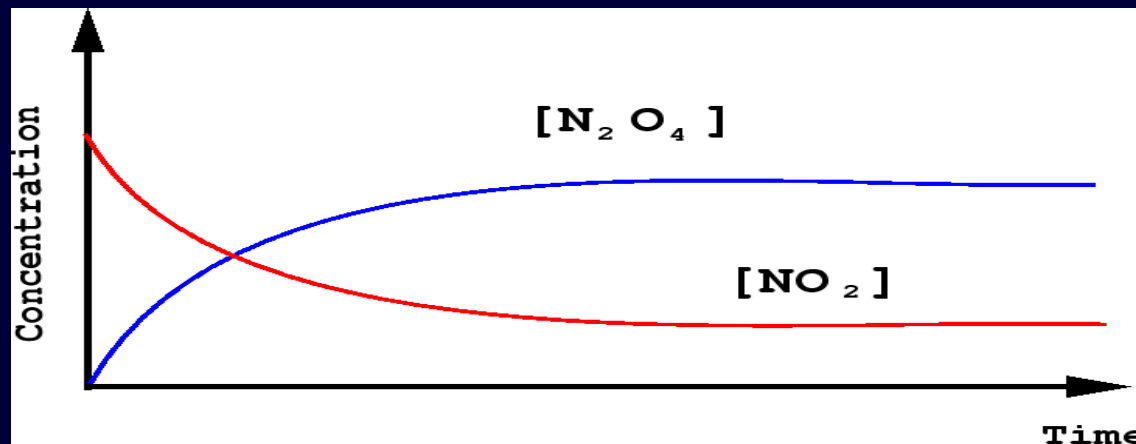
Chemická rovnováha

- termodynamický přístup
 - Gibbsova energie
 - chemický potenciál - parciální molární veličiny
- „kinetický“ přístup - nekorektní
 - rovnost rychlostí přímé a zpětné reakce
 - řád reakce - ???, stechiometrické koeficienty
 - $v_p = k_p \cdot c(\text{reakt.})$
 - $v_z = k_z \cdot c(\text{prod.})$
 - tj. pro rovnováhu (kineticky) $k_p \cdot c(\text{reakt.}) = k_z \cdot c(\text{prod.})$
 - $k_p/k_z = K = c(\text{prod.})/c(\text{reakt.})$

10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

- „kinetický“ přístup - nekorektní
 - rovnost rychlostí přímé a zpětné reakce
 - řád reakce - ??? vs. stechiometrické koeficienty
 - aspekt dynamického charakteru rovnováhy
 - poměr rychlostních konstant přímé a zpětné reakce závislý pouze na teplotě



10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

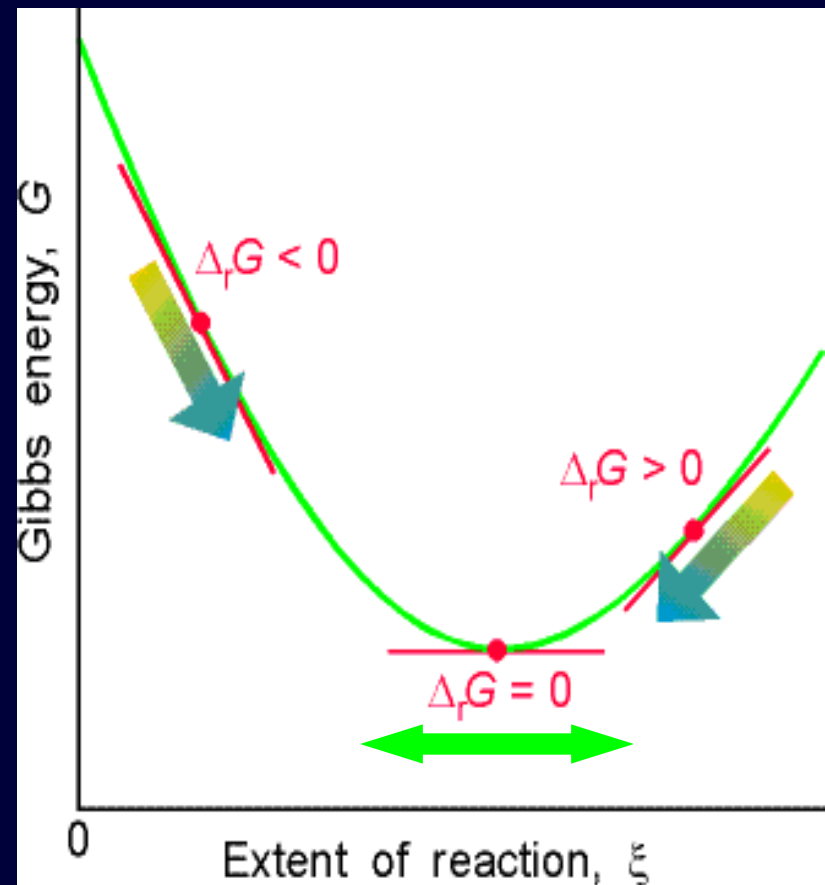
- rovnovážná konstanta
- **termodynamický přístup**
 - Gibbsova energie - G
 - chemický potenciál - parciální molární veličiny

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, Q, n_{j \neq i}}$$

10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

- reakční rovnováha
 - reakční změna
Gibbsovy energie ΔG_r
 - chemická afinita
- samovolný
průběh reakce
 - $\Delta G_r < 0$
 - ROVNOVÁHA
 $\Delta G_r = 0$



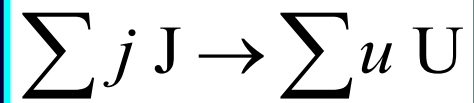
10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

- reakční rovnováha

- reakční změna Gibbsovy energie ΔG_r

- ROVNOVÁHA $\Delta G_r = 0$



- neideální soustavy - aktivita, aktivitní koeficient

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

- rovnovážná konstanta - termodynamická
- koncentrační

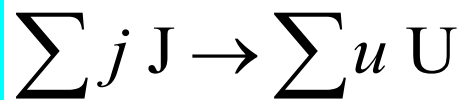
10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

- reakční rovnováha

- reakční změna Gibbsovy energie ΔG_r

- ROVNOVÁHA $\Delta G_r = 0$



$$\Delta G_r = \sum u \mu_U - \sum j \mu_J$$

rovnováha

$$\sum u \mu_U - \sum j \mu_J = 0$$

$$\sum u \mu_U^0 - \sum j \mu_J^0 + RT \ln \frac{\prod a_U^u}{\prod a_J^j} = 0$$

10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

- reakční rovnováha

➤ **ROVNOVÁHA** $\Delta G_r = 0$ $\sum j J \rightarrow \sum u U$

$$\sum u \mu_u^0 - \sum j \mu_j^0 + RT \ln \frac{\prod a_u^u}{\prod a_j^j} = 0$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln \frac{\prod a_u^u}{\prod a_j^j}$$

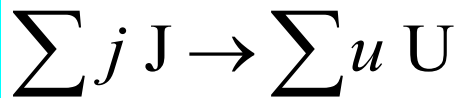
$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

- reakční rovnováha

- ROVNOVÁHA – rovnovážná konstanta



$$K = \frac{\prod a_U^u}{\prod a_J^j}$$

roztok

$$a_I = (c_I/c^0) \gamma_i = [I] \gamma_i$$

aktivity, koncentrace, parciální tlaky, fugacity

$$p_I = \frac{n_I RT}{V} = 10^3 c_I RT$$

pro ideální plyn

10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

- reakční rovnováha

- ROVNOVÁHA – rovnovážná konstanta
- od rovnovážné konstanty se odvozují
 - DISOCIAČNÍ KONSTANTA
 - KONSTANTA STABILITY
 - IONTOVÉ SOUČINY
 - SOUČINY ROZPUSTNOSTI ???

10. Chemické reakce

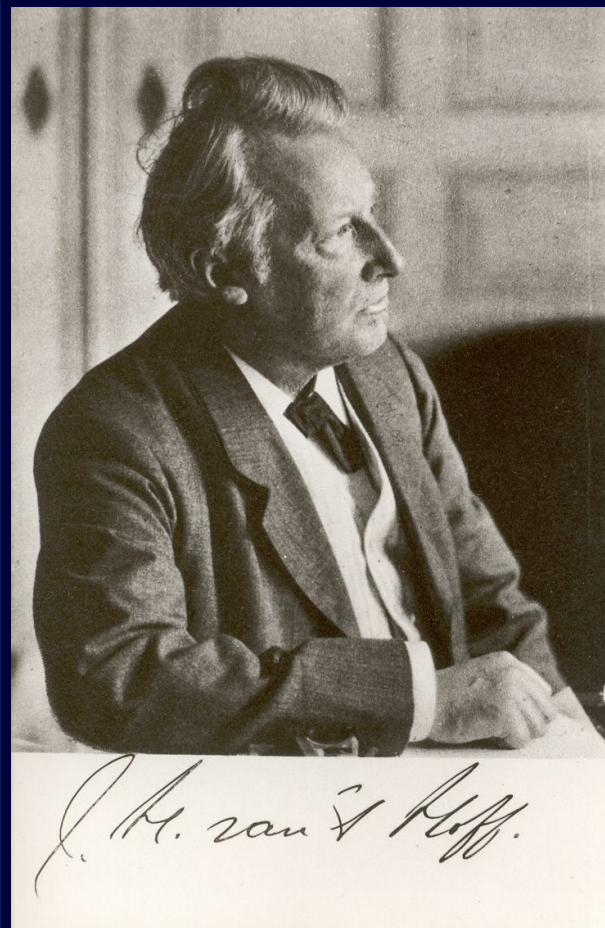
Chemická rovnováha

- reakční rovnováha

- ROVNOVÁHA – rovnovážná konstanta
- závislost na teplotě

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

- van't Hoffova izobara
- J. H. van't Hoff – 1. Nobelova cena za chemii - 1901



10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

- reakční rovnováha

- ROVNOVÁHA – rovnovážná konstanta
- závislost na teplotě (izobarické děje)
 - integrovaný tvar

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} dT$$

↪ Rovnovážná konstanta je rostoucí funkcí teploty, je-li příslušná reakce endotermní ($\Delta^r H^\circ > 0$) a naopak klesající funkcí teploty, jedná-li se o reakci exotermní ($\Delta^r H^\circ < 0$).

10. Chemické reakce

Chemická rovnováha

- reakční rovnováha

- ROVNOVÁHA – rovnovážná konstanta
- závislost na tlaku – významné pro reakce v plynné fázi – otázka stechiometrie a molárních objemů výchozích látek a produktů
 - změna objemu reakční soustavy
- integrovaný tvar

$$\ln K(p_2) = \ln K(p_1) - \int_{p_1}^{p_2} \frac{\Delta V_r^\bullet}{RT} dp$$

$$\Delta V_r^\bullet = \sum_{i=1}^N \nu_i V_{m,i}^\bullet$$