

CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

Podmínky ustálení chemické rovnováhy:

Guldberg, Waage
(1863)

- 1) Reakce musí být zvratná'
- 2) Za časovou jednotku vznikne právě totlik produktů, jako se jich rozpadne.

Pro reakci $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$ definujeme rovnovážnou konstantu K_c (K_a):

$$K_c = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

$$K_a = \frac{a_c^\gamma \cdot a_d^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$... rovnovážné koncentrace složek

α , β , γ , δ ... stechiometrické koeficienty

a_A , a_B , a_C , a_D ... aktivity složek

Afinita Č chemické reakce: (T. de Donder, 1922)

$$\bar{A} = -\sum_i \mu_i v_i$$

μ_i ... chem. potenciál i-tej složky

v_i ... obecný symbol stechiometrického koeficientu i-tej látky.

$$v_A = -\alpha, v_B = -\beta, v_C = \gamma, v_D = \delta$$

Obecný zápis chem. reakce:

$$\sum_i v_i L_i$$

L_i ... obecný symbol pro látku

Pro izotermicko-izobarický dej: $\bar{A} = -\Delta G_r [T, p]$

$\Delta G_r < 0 \Rightarrow \bar{A} > 0 \dots$ reakce samovolně běží zleva doprava.

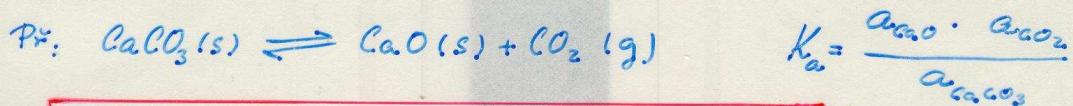
$\Delta G_r > 0 \Rightarrow \bar{A} < 0 \dots$ zprava doleva

$\Delta G_r = 0 \Rightarrow \bar{A} = 0 \dots$ chem. rovnováha (reakce běží oběma směry stejnou rychlostí)

Vant Hoffova reakční izoterma: $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_a$

V případě zředěného roztoku lze místo aktivit dosadit koncentrace: $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_c$.

Rovnováha v heterogenní reakci soustavě:



Aktivity pevných látek v rovnováze jsou jednotkové. $a(s) = 1$

$$\text{Tedy } K_a = \frac{a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} \quad a = \mu_r = \frac{\mu}{\mu_{\text{ST}}}$$

! to vysvětluje, proč roztok CaCO₃ uvařeném, když je CO₂ uniká (otvírána důstava) je úplný;

uvařené soustavě roztok CaCO₃ uvařeném, když koncentrace (tlak) CO₂ dovolitelně dostatečný odpovídající rovnováze je dané teplotě

!

v heterogenních soustavách se kromě podmínky

$$\text{pro chemickou rovnováhu } \sum_i v_i \mu_i = 0$$

musí platit i podmínka

$$\text{pro fázovou rovnováhu } \frac{f_1}{\mu_1} = \frac{f_2}{\mu_2} = \dots$$

Ovlivnění chem. rovnováhy

CHR3

Le Chatelierov - Brauner princip akce a reakce (1884-85)

Porušení rovnováhy vnějším vlivem (akce) vyvolává dej (reakci) směrující k rušení důvodu tohoto vlivu.

1) Vliv teploty

Exotermické reakce... K_a s rostoucí teplotou klesá

Endo $\rightarrow \dots K_a \rightarrow \dots$ roste

a) při konstantním tlaku $\ln \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = - \frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

K_{a1} ... rovnovážná konstanta reakce při teplotě T_1 (K)

K_{a2} ... $\dots \rightarrow \dots \rightarrow \dots \rightarrow \dots T_2$

ΔH_r ... reakční enthalpie v daném teplotním intervalu
($\delta \Delta H_r = f(T)$... viz Kirchhoffova rovnice)

b) při konstantním objemu $\ln K_a = - \frac{\Delta H_r}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$

K_a ... rovnovážná konstanta reakce při teplotě T

C ... konstanta



2) Vliv tlaku - týká se reakci v plynné fázzi

Zvýšení tlaku v systému podporuje takovou reakci, při níž se zmenšuje objem, snížení tlaku podporuje takovou reakci, při níž se objem zvětšuje.

3) Vliv počátečního složení reakční směsi

Zvýšení koncentrace reagující látky v reakční soustavě podporuje takovou reakci, při níž se přidání látka spotřebuje, snížení koncentrace podporuje reakci ve směru, v němž se odeklínaná látka tvorí. Přísladky látok, které se neúčastní reakce (inertní látky), reakci nezruší. Je-li $\Delta V > 0$ ($\Delta V = \gamma + \delta - \alpha - \beta$), přítomnost inertní látky zvyšuje výše uvedenou reakci. Pro $\Delta V < 0$ je situace opačná. Pro $\Delta V = 0$ inertní látka na rovnováhu nepůsobí.