CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

Podmínky ustálení chemické rovnováhy:

Guldberg, Waage (1863)
1) Reakce musí být zvratná
2) Za časovou jednotku vznikne právě tolik produktů, jako se jich rozpadne.

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

$$\boxed{K_c = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}} \quad \boxed{K_a = \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}}$$

[A], [B], [C], [D]... rovnovážné koncentrace složek
α, β, γ, δ ... stechiometrické koeficienty
a_A, a_B, a_C, a_D ... aktivity složek

Afinita $\bar{A}$ chemické reakce: (T. de Donder, 1922) $\boxed{\bar{A} = -\sum_i \mu_i \nu_i}$

μ_i... chem. potenciál i-té složky
ν_i... obecný symbol stechiometrického koeficientu i-té látky.
$\nu_A = -\alpha$, $\nu_B = -\beta$, $\nu_C = \gamma$, $\nu_D = \delta$

L_i... obecný symbol pro látku

Obecný zápis chem. reakce: $\boxed{\sum_i \nu_i L_i}$

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

$\Delta G_r < 0 \Rightarrow \bar{A} > 0$ ... reakce samovolně běží zleva doprava
$\Delta G_r > 0 \Rightarrow \bar{A} < 0$ ... -"- -"- -"- zprava doleva
$\Delta G_r = 0 \Rightarrow \bar{A} = 0$ ... chem. rovnováha (reakce běží oběma směry stejnou rychlostí) *

Van't Hoffova reakční izoterma: $\boxed{\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_a}$

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

**

Rovnováha v heterogenní reakční soustavě

Př.: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ $\qquad K_a = \frac{a_{CaO} \cdot a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}}$

$\boxed{\text{Aktivity pevných látek v rovnováze jsou jednotkové.} \quad a(s) = 1}$

Tedy $K_a = a_{CO_2}^{rov}$ $\qquad a = p_r = \frac{p}{p_{st}}$

! to vysvětluje, proč rozklad $CaCO_3$ na vzduchu, když CO_2 uniká (otevřená soustava) je úplný;
v uzavřené soustavě rozklad ustane, když koncentrace (tlak) CO_2 dosáhne hodnoty odpovídající rovnováze při dané teplotě

! V heterogenních soustav se kromě podmínky pro chemickou rovnováhu $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ musí brát i podmínka pro fázovou rovnováhu $\mu_i^{f1} = \mu_i^{f2} = \dots$

CHR3

Ovlivnění chem. rovnováhy

Le Chatelierův - Braunův princip akce a reakce (1884-88)

Porušení rovnováhy vnějším vlivem (akce) vyvolává děj (reakci) směřující k rušení účinku tohoto vlivu.

1) Vliv teploty

Exotermické reakce... K_a s rostoucí teplotou klesá

Endo -"- -"- ... K_a -"- -"- 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}... -"- -"- -"- -"- T_2

ΔH_r... reakční enthalpie v daném teplotním intervalu

(! $\Delta H_r = f(T)$... 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

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

2) Vliv tlaku - týká se reakcí v plynné fázi

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 přidaná látka spotřebovává, snížení koncentrace podporuje reakci ve směru, v němž se odebíraná látka tvoří. Přísady látek, které se neúčastní reakce (inertní látky), reakční směs zřeďují. Je-li $\Delta\nu > 0$ ($\Delta\nu = \gamma + \delta - \alpha - \beta$), přítomnost inertní látky zvyšuje výtěžek reakce. Pro $\Delta\nu < 0$ působí opačně. Pro $\Delta\nu = 0$ inertní látka na rovnováhu nepůsobí.