

## 9. Chemická rovnováha

- při **chemické** reakci se **samovolně** mění látková množství složek
- změna spěje, a může dospět, **do rovnováhy**
- v uzavřeném systému (za konstantní teploty a tlaku – soustředíme se na koncentrační změny) doprovází chemickou reakci **pokles Gibbsovy funkce** systému jako celku
- reakce končí ustavením rovnováhy spojené s **minimalizací Gibbsovy funkce**
- Gibbsova funkce je jasný **ukazatel směru reakce a kritériem rovnováhy**
- chemika zajímají změny koncentrací – cesta od Gibbsovy funkce ke koncentracím vede přes **chemické potenciály** složek reakce
- v uzavřeném systému se látková množství mění **vzájemně závisle** (změna jedné koncentrace určí změnu všech ostatních)

$$(dG \leq 0)_{p,T}$$

... celý systém

$$\left(dG = \sum_J \mu_J dn_J \leq 0\right)_{p,T}$$

... vliv složek, < ... reakce, = ... rovnováha

$$0 = \sum_J \nu_J J$$

... reakce ( $\nu_J > 0$  pro produkty)

$$dn_J = \nu_J d\xi$$

... průběh reakce popisuje jediná proměnná  
 $\xi$  – rozsah reakce

## Standardní reakční Gibbsova funkce (energie) $\Delta_r G^\ominus$

obecnou reakci lze zapsat:  $\sum_{\text{reaktanty}} \nu'_K K = \sum_{\text{produkty}} \nu'_L L$

pak: 
$$\Delta_r G^\ominus = \sum_{\text{produkty}} \nu'_L \Delta_f G_L^\ominus - \sum_{\text{reaktanty}} \nu'_K \Delta_f G_K^\ominus$$

nebo kompaktněji:

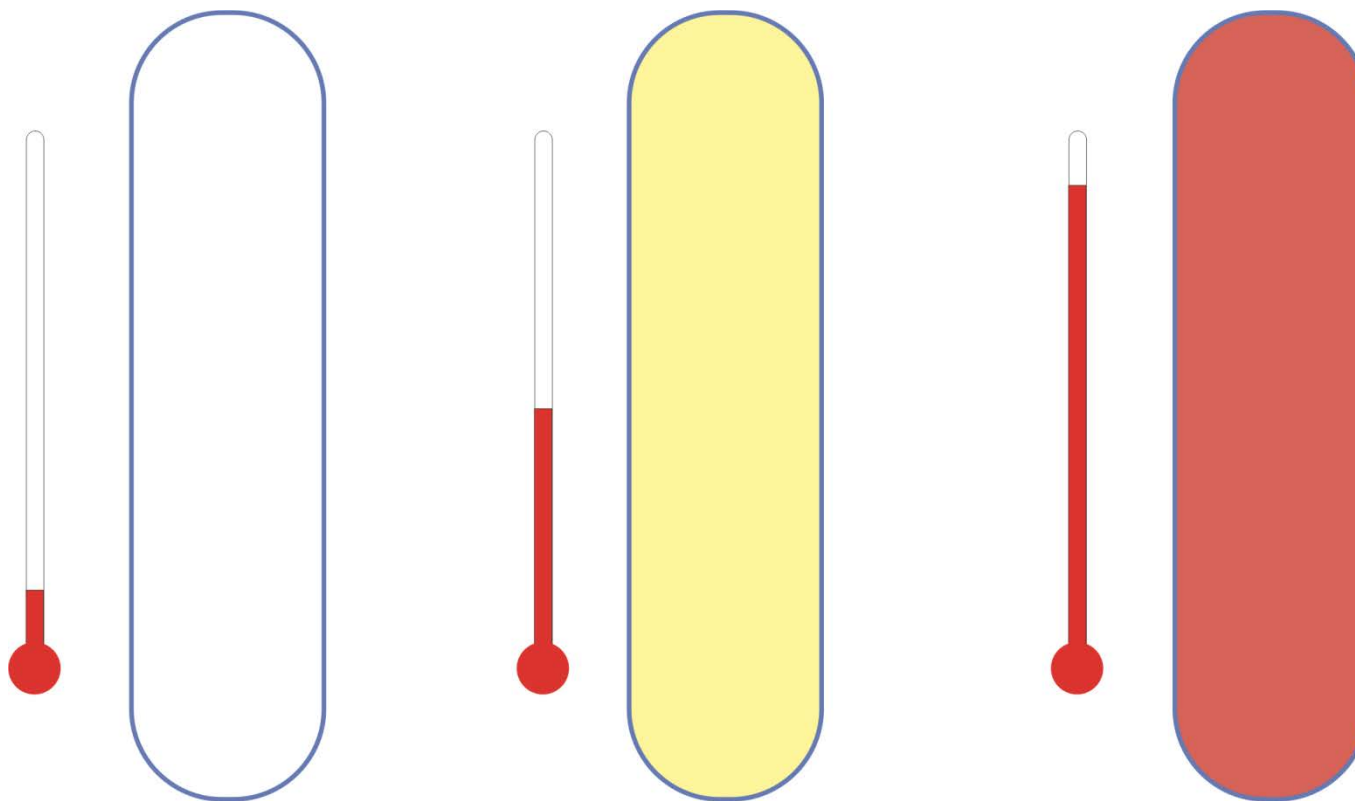
$$0 = \sum_J \nu_J J \quad \nu_J > 0 \text{ pro produkty}$$

pak:

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f G_J^\ominus$$

$\Delta_f G^\ominus$  (prvek)  $\equiv 0$  pro všechny teploty

$\Delta_r G^\ominus$  je **balance**  $G$  pro hypotetickou přeměnu reaktantů na produkty ve standardním stavu podle uvedené chemické rovnice; pro danou reakci je za dané teploty konstantní a určuje hodnotu rovnovážné konstanty



vidíme posun rovnováhy s teplotou

*příklad:*



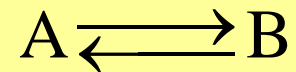
$$\Delta_{\text{r}}S_{298}^{\ominus} = +175.83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}H^{\ominus} - T\Delta_{\text{r}}S^{\ominus} \quad \text{pro } dT = 0$$

$$\Delta_{\text{r}}G^{\ominus} = 57.2 - \frac{298.15 \times 175.83}{1000} = +4.78 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- zvýšení teploty posune rovnováhu ve prospěch  $\text{NO}_2$
- reakce proběhne do minima  $G$
- znaménko  $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus}$  kvalitativně vypovídá o poloze rovnováhy
- jak to kvantifikovat?  
→ kromě bilanční  $\Delta_{\text{r}}G^{\ominus}$  je zapotřebí  $\Delta_{\text{r}}G(\xi)$

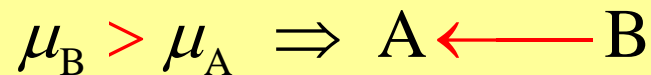
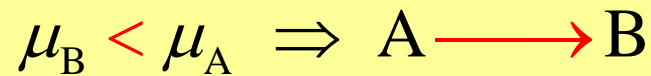
## Izomerizace – nejjednodušší stechiometrie



$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$-dn_A = dn_B = d\xi$$

$$dG = (\mu_B - \mu_A) d\xi \leq 0$$



$\xi$  je rozsah reakce  
(látkové množství chemických transformací)

# Izomerizace – reakční Gibbsova energie

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$-dn_A = dn_B = d\xi$$

$$dG = (\mu_B - \mu_A) d\xi \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}} = \mu_B - \mu_A$$

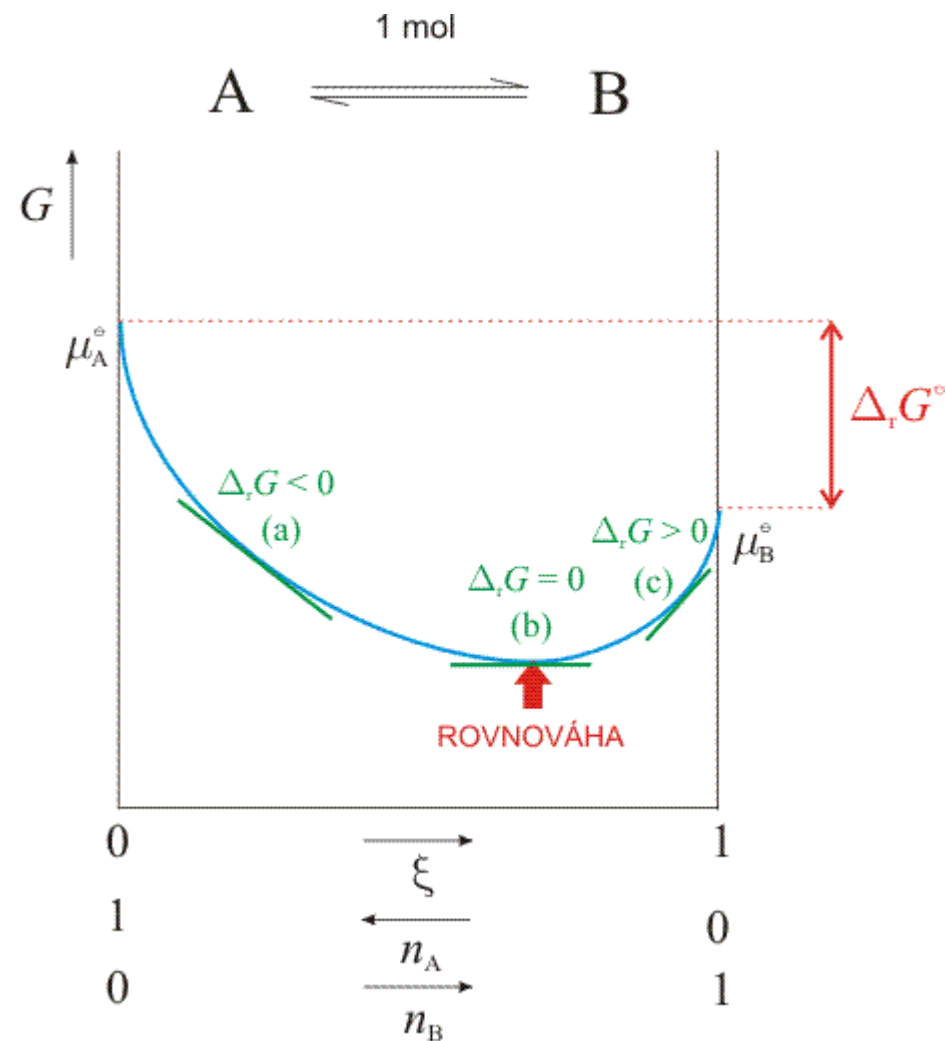
směrnice závislost  $G(\xi)$

$\Delta_r G$  se mění se složením:

(a)  $\Delta_r G < 0 \dots \mu_A > \mu_B \dots \rightarrow$  exoergonická

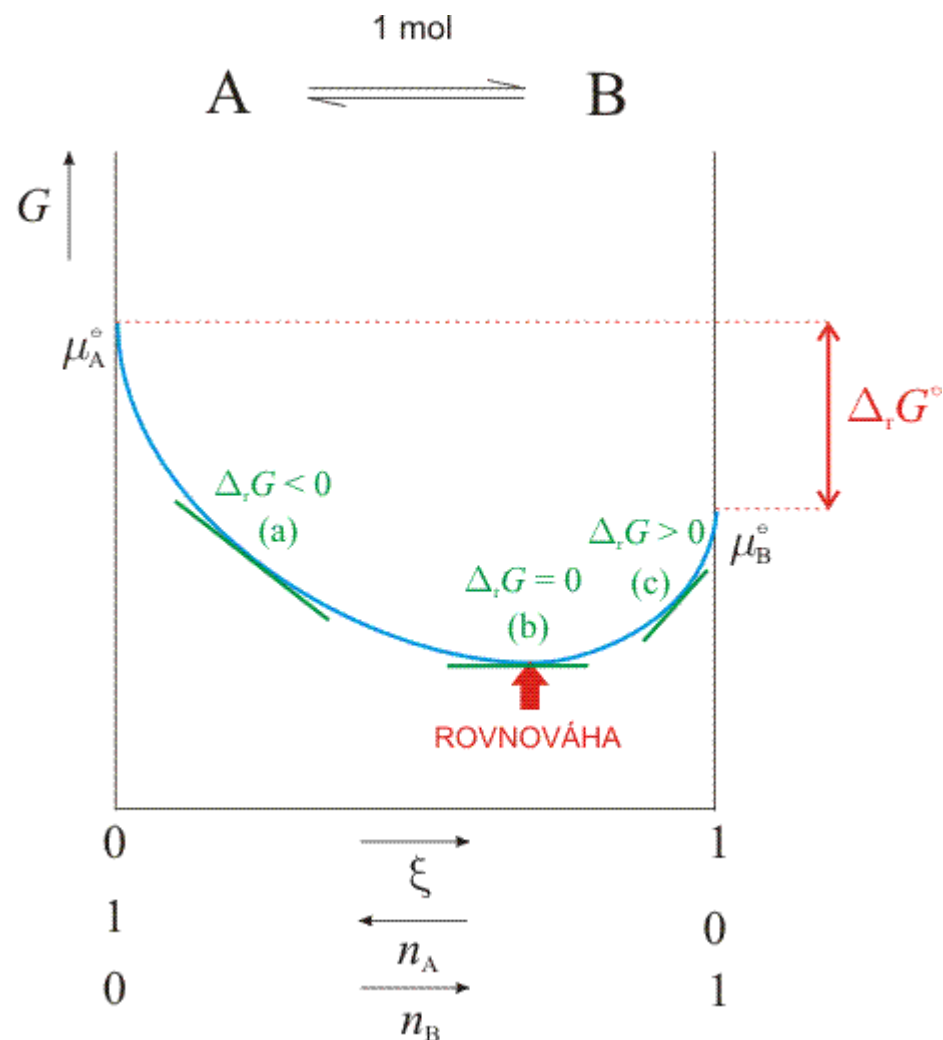
(b)  $\Delta_r G = 0 \dots \boxed{\mu_A = \mu_B} \dots$  ROVNOVÁHA

(c)  $\Delta_r G > 0 \dots \mu_A < \mu_B \dots \leftarrow$  endoergonická



reakční Gibbsova energie  $\Delta_r G$   
jako **změna** Gibbsovy funkce  
při přeměně jednoho molu  
látky A na látku B  
**za konstantního složení**

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \boxed{\mu_B - \mu_A} = \Delta_r G$$





## Definice reakční Gibbsovy funkce

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r G} = \underbrace{\mu_B - \mu_A}_{\text{pro } A \rightleftharpoons B} \dots \Delta_r G = \underbrace{\sum_J \nu_J \mu_J}_{\text{obecně}}$$

umožní posoudit reakci v libovolném stádiu,  
mimo rovnováhu i v rovnováze

vyjádření pomocí chemických potenciálů  
umožňuje kvantifikovat závislost reakce na  
parciálních tlacích (koncentracích, fugacitách, aktivitách)  
pomocí

reakčního kvocientu  $Q$  a rovnovážné konstanty  $K$



$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$$

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}; \quad \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$$

$$\Delta_r G = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} - RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}$$

$$\Delta_r G = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p_A}$$

*reakční kvocient:*

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q_p$$

ROVNOVÁHA:

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln (Q_p)_{\text{ROV}} \Rightarrow$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln (Q_p)_{\text{ROV}} = -RT \ln K_p$$

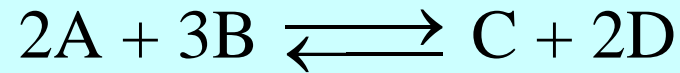
*rovnovážná konstanta:*

$$(Q_p)_{\text{ROV}} = K_p$$

## ROVNOVÁŽNÁ KONSTANTA

- je určena standardní reakční Gibbsovou funkcí, a ta je pro danou reakci a teplotu konstantní
  
- závisí (pouze) na:
  - tom, o jakou reakci jde
  - teplotě
  - volbě standardního stavu

(zatím jen pro  $A \rightleftharpoons B$ )

obecnější reakce (různé  $\nu_J$ )

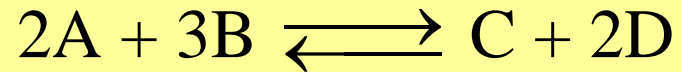
$$A: \quad dn_A = -2d\xi$$

$$B: \quad dn_B = -3d\xi$$

$$C: \quad dn_C = +1d\xi$$

$$D: \quad dn_D = +2d\xi$$

$$\begin{aligned} dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D = \\ &= -2\mu_A d\xi - 3\mu_B d\xi + \mu_C d\xi + 2\mu_D d\xi = \\ &= \{-2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D\} d\xi \end{aligned}$$



$$dG = \{-2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D\} d\xi$$

ROVNOVÁHA

$$dG = 0 \Rightarrow$$

$$\{-2\mu_A - 3\mu_B + \mu_C + 2\mu_D\} = 0$$

$$2\mu_A + 3\mu_B = \mu_C + 2\mu_D$$



$$2\mu_A + 3\mu_B = \mu_C + 2\mu_D$$

→

$$0 = \sum_J \nu_J \mu_J$$

$$\sum_J (\nu_J \mu_J) = 0$$

## obecná reakce

$$0 = \sum_J \nu_J J$$

$$dG = \sum_J \mu_J dn_J = \sum_J (\nu_J \mu_J) d\xi \leq 0 \quad \dots \quad dp = dT = 0$$

$$\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_J (\nu_J \mu_J)$$

**ROVNOVÁHA:**  $\Delta_r G = \boxed{\sum_J (\nu_J \mu_J) = 0}$

(a)  $\Delta_r G < 0 \quad \dots \rightarrow$  (exoergonická)

(b)  $\Delta_r G = 0 \quad \dots$  **ROVNOVÁHA**

(c)  $\Delta_r G > 0 \quad \dots \leftarrow$  (endoergonická)

## koncentrační závislost

$$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln a_J \quad \left\{ \begin{array}{l} a_J = \frac{p_J}{p^\ominus} \quad \dots \text{id(g)} \\ a_J = \frac{f_J}{p^\ominus} \quad \dots \text{reálný (g)} \\ a_J = x_J \quad \dots \text{ideální roztok} \\ a_J = \gamma_J x_J \quad \dots \text{reálný roztok} \end{array} \right.$$

- pro ideální chování je to krásné, jednoduché a kvantitativní
- v případě reálného (neideálního) chování je to kvantitativní; za kvantitativní provedení zaplatíme zavedením fugacity | aktivity a náročností spojenou se zjišťováním fugacitního | aktivitního koeficientu (závislého na koncentraci); je to složité, ale stále krásné

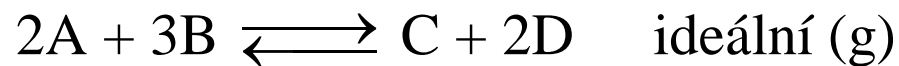
## plyny

	ideální (g) parciální tlak	reálný (g) fugacita
potenciál	$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln \frac{p_J}{p^\ominus}$	$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln \frac{f_J}{p^\ominus}$
kvocient	$Q_p = \prod_J \left( \frac{p_J}{p^\ominus} \right)^{\nu_J}$	$Q = \prod_J \left( \frac{f_J}{p^\ominus} \right)^{\nu_J}$
konstanta	$K_p = \left\{ \prod_J \left( \frac{p_J}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} \right\}_{\text{ROV}}$	$K = \left\{ \prod_J \left( \frac{f_J}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} \right\}_{\text{ROV}}$



## kapalné roztoky

	ideální roztok (1)	reálný roztok (1)
	molární zlomek	aktivita
potenciál	$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln x_J$	$\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln a_J$
kvocient	$Q = \prod_J x_J^{\nu_J}$	$Q = \prod_J a_J^{\nu_J}$
konstanta	$K = \left\{ \prod_J x_J^{\nu_J} \right\}_{\text{ROV}}$	$K = \left\{ \prod_J a_J^{\nu_J} \right\}_{\text{ROV}}$



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{\left(\frac{p_{\text{C}}}{p^\ominus}\right)^1 \left(\frac{p_{\text{D}}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{A}}}{p^\ominus}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^\ominus}\right)^3} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q_p$$

$$Q_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{C}}}{p^\ominus}\right)^1 \left(\frac{p_{\text{D}}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{A}}}{p^\ominus}\right)^2 \left(\frac{p_{\text{B}}}{p^\ominus}\right)^3}$$

v rovnováze  $\Delta_r G = 0 \Rightarrow$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_p$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln (Q_p)_{\text{rov}}$$

$$K_p = (Q_p)_{\text{rov}}$$



$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{a_C^1 a_D^2}{a_A^2 a_B^3} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{a_C^1 a_D^2}{a_A^2 a_B^3} \left( \dots \frac{x_C^1 x_D^2}{x_A^2 x_B^3} \text{ pro ideální roztok} \right)$$

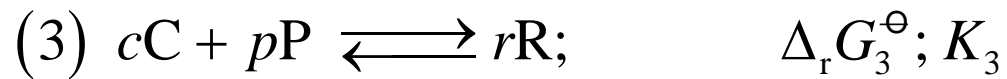
$$\text{v rovnováze } \Delta_r G = 0 \Rightarrow$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln (Q)_{\text{rov}}$$

$$K = (Q)_{\text{rov}}$$

## Simultánní rovnováha (reakce se společnými složkami)



$$K_4 = K_1 \times K_2 \times K_3; \quad \Delta_r G_4^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_2^\ominus + \Delta_r G_3^\ominus;$$

$$K_4 = \left( \frac{a_{\text{K}}^k a_{\text{M}}^m a_{\text{R}}^r}{a_{\text{B}}^{2b} a_{\text{C}}^{2c}} \right)_{\text{rov}} = \left( \frac{\cancel{a_{\text{K}}^k} \cancel{a_{\text{L}}^l} \times \cancel{a_{\text{M}}^m} \cancel{a_{\text{P}}^p} \times a_{\text{R}}^r}{a_{\text{B}}^b a_{\text{C}}^c \times \cancel{a_{\text{B}}^b} \cancel{a_{\text{L}}^l} \times \cancel{a_{\text{C}}^c} \cancel{a_{\text{P}}^p}} \right)_{\text{rov}}$$

$$\Delta_r G_4^\ominus = -RT \ln(K_1 K_2 K_3) = \underbrace{-RT \ln K_1}_{\Delta_r G_1^\ominus} \underbrace{-RT \ln K_2}_{\Delta_r G_2^\ominus} \underbrace{-RT \ln K_3}_{\Delta_r G_3^\ominus}$$

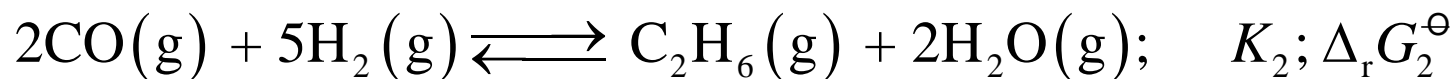
pro výpočet rovnovážného složení je třeba řešit soustavu rovnic

## Simultánní rovnováha - příklad

reakce mezi: CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O

2 nezávislé chemické rovnice

(každou další rovnici je možné vytvořit jejich kombinací):



$$K_3 = K_1 \times K_2 \quad \Delta_r G_3^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_2^\ominus;$$

$$K_3 = \left( \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}} a_{\text{C}_2\text{H}_6} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CO}}^3 a_{\text{H}}^7} \right)_{\text{rov}} = \left( \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}}}{a_{\text{CO}} a_{\text{H}}^2} \times \frac{a_{\text{C}_2\text{H}_6} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CO}}^2 a_{\text{H}}^5} \right)_{\text{rov}}$$

$$\Delta_r G_3^\ominus = -RT \ln(K_1 K_2) = \underbrace{-RT \ln K_1}_{\Delta_r G_1^\ominus} \underbrace{-RT \ln K_2}_{\Delta_r G_2^\ominus}$$

$$a_J = \frac{p_J}{p^\ominus} \quad \dots \text{id(g)}$$

$$a_J = \frac{f_J}{p^\ominus} \quad \dots \text{reálný (g)}$$

- v termodynamických vztazích s Gibbsovou funkcí vystupuje rovnovážná konstanta  $K$  a reakční kvocient  $Q$  v logaritmu, a nesmí proto mít rozměr
- při výpočtech s rovnovážnou konstantou a reakčním kvocientem musíme znát příslušnou chemickou rovnici (včetně koeficientů) a použitý standardní stav
- pro „mimotermodynamické“ výpočty se často používají rovnovážné konstanty s rozměrem

JAK ZÁVISÍ  $K$  NA PODMÍNKÁCH ( $p$ ,  $T$ ) ?

rovnovážná konstanta  $K$  na tlaku nezávisí,  
rovnovážné složení záviset může:

$$K_p = \left\{ \prod_J \left( \frac{x_J p}{p^\ominus} \right)^{\nu_J} \right\}_{\text{rov}} = \left\{ \prod_J x_J^{\nu_J} \right\}_{\text{rov}} \times \left( \frac{p_{\text{rov}}}{p^\ominus} \right)^{\Delta_r \nu_J}$$

pro bilanci  $\Delta_r \nu_J = \sum_J \nu_J \neq 0$  se

činitel  $\left( \frac{p_{\text{rov}}}{p^\ominus} \right)^{\Delta_r \nu_J}$  se mění s tlakem a

činitel  $\left\{ \prod_J x_J^{\nu_J} \right\}_{\text{rov}}$  se musí měnit tak, aby se neměnila  $K_p$

## Teplotní závislost rovnovážné konstanty

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta_r G^\ominus}{T} = -R \ln K$$



Gibbs-Helmholtzova rovnice

$$\left[ \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left[ \frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$



*dříve (7. téma)*

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \dots \quad S > 0 \Rightarrow G \text{ klesá s } T$$

$$G = H - TS \Rightarrow -S = \frac{G - H}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{1}{T^2} G = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} \right\} \quad \text{derivace součinu}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad - \quad \text{Gibbs - Helmholtzova rovnice}$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \dots \quad \frac{\Delta G}{T} \rightarrow \text{chemické rovnováhy}$$

## van't Hoff

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$
$$\frac{d(\Delta_r G^\ominus / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{T^2} \quad \oplus \quad \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

$K$  má extrémní hodnotu (minimum | maximum) při  $\Delta_r H^\ominus = 0$

