

Chemická rovnováha

Dominik Heger

Masaryk University

hegerd@chemi.muni.cz

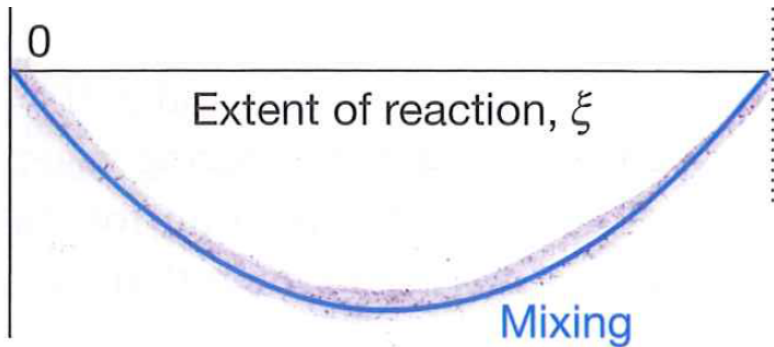
C4660 Základy fyz. chem.

Atkins, de Paula: Fyzikální chemie, Kapitola 7
Raymond Chang, John Toman: Physical Chemistry for the Chemical Sciences, (Ch. 8)

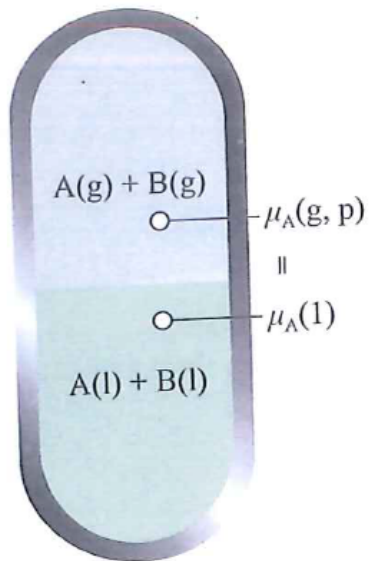
<https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.pdf>

https://is.muni.cz/auth/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/index.htm

Směšovací energie



Chemický potenciál ideálních roztoků



Chemický potenciál reálných roztoků

Energie (U , H , G) mají absolutní hodnoty, takže mohou uvažovat absolutní chemický potenciál (parciální molární Gibbsova energie):

$$\mu_i \equiv G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i}$$

$$\mu_i \equiv RT \ln \lambda_i$$

λ_i absolutní aktivita složky i

Abych se vyhnul absolutním hodnotám mohou vztáhnout měření k různému "standardnímu" stavu \ominus .

\ominus - neznamená teplotu - ta se musí specifikovat zvlášť!

\ominus - se odkazuje na

- 1 tlak $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa}$
- 2 čistou látku v nejstabilnější (krystalové) modifikaci
- 3 roztok o koncentraci 1 mol l^{-1}

Definice **relativní aktivity**:

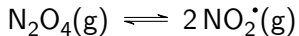
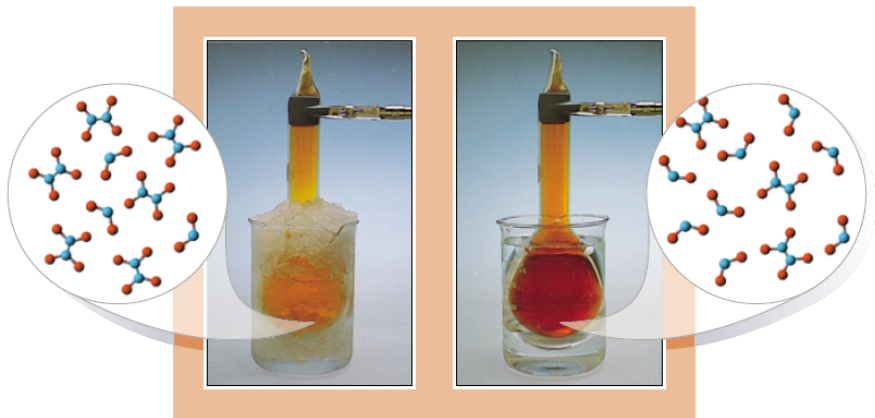
$$\mu_i - \mu_i^\ominus = RT \ln \frac{\lambda_i}{\lambda_i^\ominus} = RT \ln a_i$$

a_i relativní aktivita složky i .

Různé volby standardních stavů: ideální plyn ($\frac{p_i}{p^\ominus}$), ideální roztok ($\frac{c_i}{c^\ominus}$).

Interpretace: $\mu_i - \mu_i^\ominus$ je maximální (reversibilní) práce, kterou systém může vykonat, využitím energie uvolněné smícháním 1 molu čisté látky ve standardním stavu.

- 1 Definice termodynamické rovnováhy.
- 2 ξ Stupeň přeměny.
- 3 **Vztah ke Gibbsově energii.**
- 4 Co je $\Delta_r G$ a co $\Delta_r G^\ominus$?
- 5 **Reakční kvocient aktivní a koncentrační.**
- 6 Rovnovážná konstanta je fčí T nikoli p či složení směsi - **LaChâtelierův princip.**
- 7 Jak závisí K na T ? Van't Hoffova rovnice.
- 8 Kolik vlastně je rovnovážných konstant (K^\ominus , K_c^\ominus , K_p^\ominus , K_{sp}^\ominus , $K_{acidity}^\ominus$)?
- 9 $pK_W^\ominus = pK_{a,H_2O}^\ominus = 14$.
- 10 Vztah mezi kinetikou a termodynamikou.

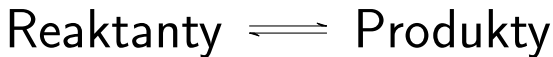


Při 25 °C:

$$\Delta_r H^\ominus + 57.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = +175.8 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

nastává, když dvě opačné reakce probíhají se stejnými rychlostmi.
Koncept chemické rovnováhy se rozvíjí od objevení vratných reakcí 1803
Claudem Louisem Bertholletem.

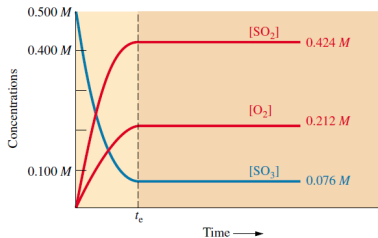
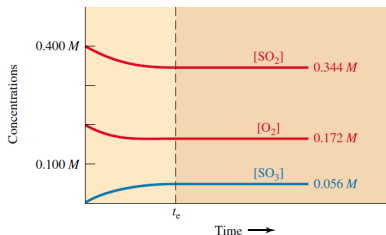


- Rovnováha
- Gleichgewicht
- Equilibrium

aequus, a, u - rovný, vyrovnaný
liber, í, m. - váha

Rovnají se sobě chemické potenciály.

Příklad rovnováhy



$$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$$

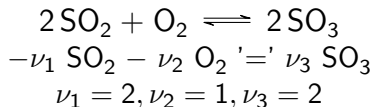
initial conc'n	0.400 M	0.200 M	0
change due to rxn	-0.056 M	-0.028 M	+0.056 M
equilibrium conc'n	0.344 M	0.172 M	0.056 M

$$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$$

initial conc'n	0	0	0.500 M
change due to rxn	+0.424 M	+0.212 M	-0.424 M
equilibrium conc'n	0.424 M	0.212 M	0.076 M

V rovnováze nepozorujeme změny koncentrací - makroskopicky reaktantů neubývá, produktů nepřibývá. Jedná se o **dynamickou rovnováhu** - na molekulární úrovni reakce probíhají.

Reakční rovnováha - zápis

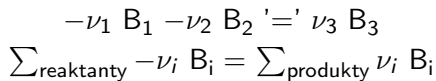


Stechiometrické koeficienty:

"+" pozitivní pro produkty,

"-" negativní pro reaktanty.

Zobecněný zápis rovnovážné chemické reakce:



$$\boxed{\sum_{i=1}^n \nu_i \text{B}_i = 0}$$

Př. 1: Isomerizace: $A \rightleftharpoons B$

$$\sum_{i=1}^n \nu_i B_i = 0$$

$$-1 A + 1 B = 0$$

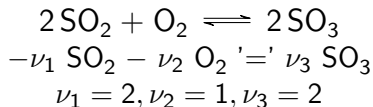
Abych se vyhnul dvěma proměným zavádím ξ .

$d\xi$ - úbytek látky A přírůstek látky B.

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

Obecně: $d\xi \equiv \frac{dn_i}{\nu_i}$, $\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$
 $\dim(\xi) = \text{mol}$

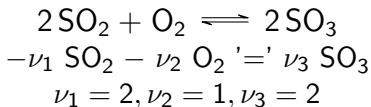
Využití ξ k výpočtu rovnovážného složení



Pokud budou počáteční koncentrace takové jak uvedeno v tabulce, jaké budou koncentrace v rovnováze?

	SO ₂	O ₂	SO ₃
Initial concentration / M	1	0.5	0

Využití ξ k výpočtu rovnovážného složení



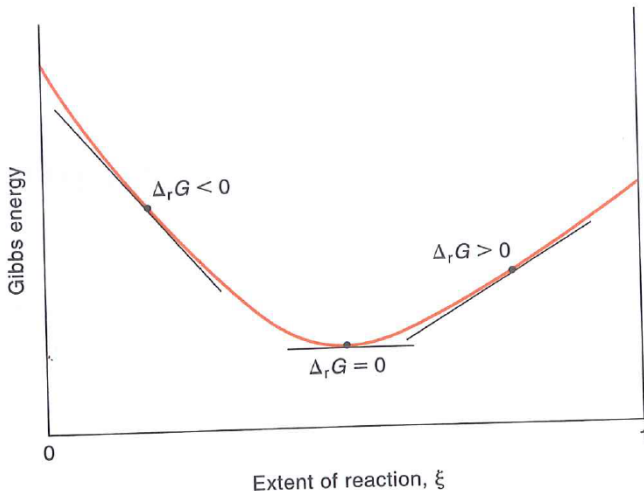
Pokud budou počáteční koncentrace takové jak uvedeno v tabulce, jaké budou koncentrace v rovnováze?

	SO ₂	O ₂	SO ₃
Initial concentration / M	1	0.5	0
Δ	-2x	-x	2x
Equilibrium concentration	1 - 2x	0.5 - x	2x
Equilibrium concentration / M	0.8	0.4	0.2

$$K_c^\ominus = \frac{a_{\text{SO}_3}^2}{a_{\text{SO}_2}^2 \cdot a_{\text{O}_2}} = \frac{c_{\text{SO}_3}^2 / c^{\ominus 2}}{c_{\text{SO}_2}^2 / c^{\ominus 2} \cdot c_{\text{O}_2} / c^{\ominus}} \simeq \frac{(2x)^2}{(1-2x)^2(0.5-x)}$$

Termodynamická rovnováha - konečná stanice

- Při chemické reakci se **samovolně** mění látková množství složek.
- Změna spěje, a může dospět, do **rovnováhy**.



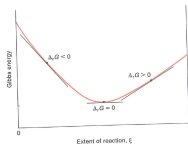
Termodynamická rovnováha - Gibbsova reakční energie

Gibbs-Duhemova rovnice (fundamentální rovnice chemické termodynamiky):

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

pro $p = \text{konst.}$, $T = \text{konst.}$:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$
$$dG = d\xi \sum_i \nu_i \mu_i$$



Gibbsova reakční energie:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

V rovnováze $\Delta_r G = 0$, protože $dn_i = 0$ a $d\xi = 0$

Termodynamický popis rovnováhy

$$\sum_i \nu_i \mu_i^{\text{eq}} = 0$$

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

$$\mu_i^{\text{eq}} - \mu_i^\ominus = RT \ln a_i$$

$$\sum_i \nu_i (\mu_i^{\text{eq}} - \mu_i^\ominus) + \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus = 0,$$

$$0 = RT \sum_i \nu_i \ln(a_i^{\text{eq}}) + \Delta_r G^\ominus$$

$$0 = RT \ln \prod_i (a_i^{\text{eq}})^{\nu_i} + \Delta_r G^\ominus,$$

protože $a = a - 1 + 1$

protože $\log x^n = n \log x$

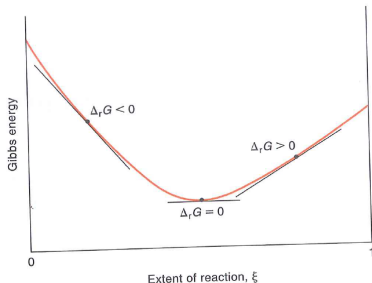
$$K^\ominus \equiv \prod_i (a_i^{\text{eq}})^{\nu_i}$$

K^\ominus - Rovnovážná (termodynamická) konstanta

A tedy

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

Reakční Gibbsova funkce



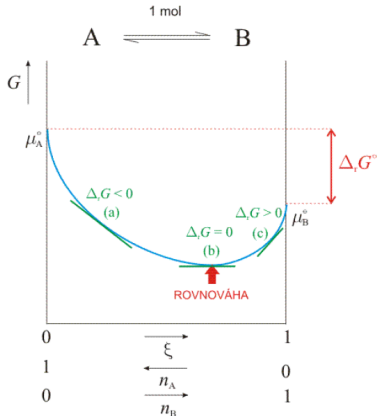
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

$$Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

může sloužit k posouzení reakce v libovolném bodě (i mimo rovnováhu). Pak je rovnovážná konstanta nahrazena aktivitami látek za daného (nerovnovážného) složení.

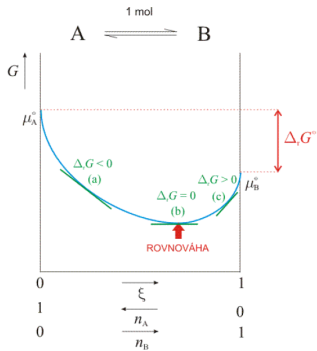
Rovnovážná konstanta je **reakční aktivitní kvocient** v rovnovážném stavu. $Q^{\text{rovnováha}} = K$.

Exergonická a endergonická reakcí



- A) Exergonická reakce, $\mu_A > \mu_B$, $\Delta_r G < 0$
- B) Endergonická reakce, $\mu_A < \mu_B$, $\Delta_r G > 0$
- C) Rovnováha, $\mu_A = \mu_B$, $\Delta_r G = 0$

Izomerizace: $A \rightleftharpoons B$



	A	B
Initial concentration	a_A^0	a_B^0
Δ	$-d\xi$	$+d\xi$
Equilibrium concentraion	$a_A^0 - d\xi$	$a_B^0 + d\xi$

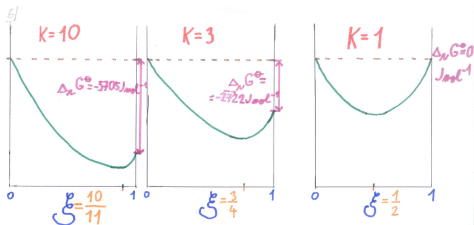
Izomerizace: $A \rightleftharpoons B$

$$K = \frac{a_B^0 + d\xi}{a_A^0 + d\xi},$$

pro $a_B^0 = 0$, a $a_A^0 = 1$ dostaneme absolutní hodnotu ξ .

Řešení: $K = \frac{0+\xi}{1-\xi}$

K	ξ
10	10/11
3	3/4
1	1/2



Jaký je rozdíl mezi $\Delta_r G^\ominus$ a $\Delta_r G$?

$$\Delta_r G^\ominus$$

- 1 je standardní, bilanční veličina pro (hypotetický) děj, při němž z čistých (separovaných, nesmíšených) látek na levné straně rovnice vzniknou čisté (separované, nesmíšené) látky na pravé straně rovnice v látkových množstvích číselně rovných stechiometrickým koeficientům.
- 2 počítá se z ní rovnovážná termodynamická konstanta K^\ominus .

$\Delta_r G$ lze interpretovat:

- 1 jako směrnici (derivaci) závislosti $G(\xi)$.
- 2 rozdíl chemických potenciálů reaktantů a produktů za složení dané směsi.

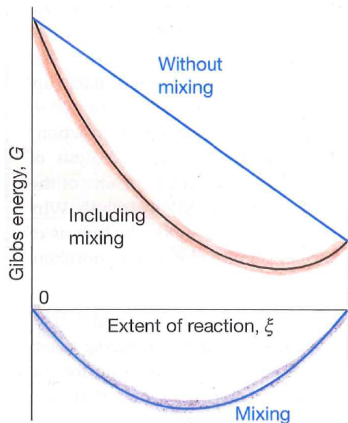
$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

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

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT K^\ominus$$

Proč rovnováhy nedojdou výhradně ke stabilnějším látkám?



Protože adukty a produkty se míchají!

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

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT \ln K^\ominus$$

Na čem závisí rovnovážná konstanta?

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Na čem závisí rovnovážná konstanta?

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

- 1 Na reakci
- 2 Na teplotě
- 3 Na volbě standardního stavu

- **Jestliže je reakce v rovnováze donucena venkovním impulzem tuto rovnováhu opustit pak se pokusí ustanovit nový rovnovážný stav tak, že minimalizuje, alespoň částečně, venkovní impulz.**
- **Veličiny, které mohou ovlivnit rovnováhu:**
 - 1 koncentrace reaktantů nebo produktů
 - 2 tlak
 - 3 teplota

Závislost $K(T)$: Van't Hoffova rovnice: A

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

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

Z Gibbs-Helmholtzovy rovnice:

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G^\ominus}{T}}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{T^2}$$

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}}$$

Spontánnost chemických reakcí

[http://chemwiki.ucdavis.edu/Textbook Maps 23.2 Entropy Rules](http://chemwiki.ucdavis.edu/Textbook%20Maps/23.2%20Entropy%20Rules)

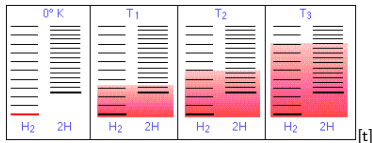
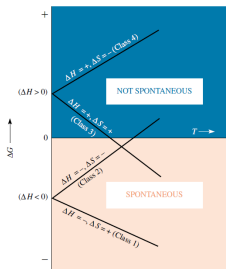


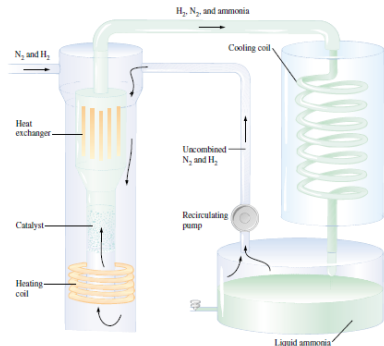
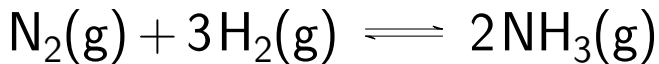
TABLE 15-7 Thermodynamic Classes of Reactions

Class	Examples	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	Temperature Range of Spontaneity
1	$2\text{H}_2\text{O}_2(\ell) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{O}_2(\text{g})$	-196	+126	All temperatures
	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\ell) \longrightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$	-72.8	+114	All temperatures
2	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	-176	-285	Lower temperatures (<619 K)
	$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \longrightarrow 3\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	-233	-424	Lower temperatures (<350 K)
3	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \longrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	+176	+285	Higher temperatures (>619 K)
	$\text{CCl}_4(\ell) \longrightarrow \text{C}(\text{graphite}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$	+135	+235	Higher temperatures (>517 K)
4	$2\text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2(\ell)$	+196	-126	Nonspontaneous, all temperatures
	$3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$	+285	-137	Nonspontaneous, all temperatures

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

[t]

Haber-Boschova syntéza amoniaku



Při 25 °C:

$$\Delta_r H^\ominus = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = -198.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Od teorie k praxi - aktivita rozpuštěné látky

$$K^\ominus \equiv \prod_i (a_i^{eq})^{\nu_i}$$

Aktivita je těžko měřitelná, měřitelné jsou koncentrace roztoků, tlaky plynů.

Potřebujeme vztah mezi **měřitelnou** veličinou a aktivitou.

Pro rozpuštěnou látku:
$$a_{i,c} = \gamma_{i,c} \cdot \frac{c_i}{c^\ominus}$$

$a_{i,c}$ - aktivita látky i vztažená na molární koncentraci c .

$\gamma_{i,c}$ - aktivitní koeficient látky i vztažený na molární koncentraci c .

c_i - molární koncentrace látky A_i .

c^\ominus - standardní koncentrace rozpuštěné látky (1 mol.l^{-1}).

Pro rozpouštědlo: $a_{\text{solvent},x} = \gamma_{\text{solvent},x} \cdot x_{\text{solvent}}$

$a_{\text{solvent},x}$ - aktivita rozpouštědla (solventu) na základě molárního zlomku x .

$\gamma_{\text{solvent},x}$ - aktivitní koeficient rozpouštědla (pro ideální roztok $\gamma_{\text{solvent},x} = 1$ pro libovolné koncentrace).

x_{solvent} - molární zlomek rozpouštědla $x_{\text{solvent}} = \frac{n_{\text{solvent}}}{n_{\text{total, solution}}}$.

Pro plynnou látku: $a_{i,p} = \gamma_{i,p} \cdot \frac{p_i}{p^\ominus}$

$a_{i,p}$ - aktivita látky i vztažená na tlak p v barech.

$\gamma_{i,p}$ - aktivitní koeficient látky i vztažený na tlak p .

p_i - parciální tlak látky A_i . ($p_i = x_i \cdot p_{\text{total}}$, kde x_i je molární zlomek látky A_i)

p^\ominus - standardní tlak (1 bar).

Pro pevné látky: $a_{\text{solid},x} = \gamma_{\text{solid},x} \cdot x_{\text{solid}}$

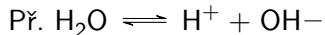
$a_{\text{solid},x}$ - aktivita pevné látky na základě molárního zlomku x .

$\gamma_{\text{solid},x}$ - aktivitní koeficient pevné látky vztažený na molární zlomek.

x_{solid} - molární zlomek pevné látky $x_{\text{solid}} = \frac{n_{\text{solid}}}{n_{\text{total, solid}}}$.

Důsledky různých standardních stavů

Aktivita čistého rozpustidla = 1:



$$K_{\text{W}}^{\ominus} = K_{\text{a},\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-14}$$

Aktivita čisté pevné látky = 1:

$$K_{\text{sp}} = \frac{a_{\text{anionty}} \times a_{\text{kationty}}}{a_{\text{solid}}} = a_{\text{anionty}} \times a_{\text{kationty}}$$

Jak si představit aktivitu?

Jako efektivní koncentraci.

Studijní materiály k fyzikální chemii. × Oblíbená poezie, pivo, hazard, iluze vztahů v sociálních sítích.

6 mileneckých párů na kluzišti. $M + W \rightleftharpoons P$

Samotní: $K = \frac{a_P}{a_M \cdot a_W} = \frac{5}{1} = 5$

S 30 čtyřletými dětmi: $K = \frac{2}{4.4} = 1/8 = 0.125$

K^\ominus - dá se spočítat z prvních principů (kvantovkou), z tabelovaných G nebo H a S , z vazebných energií.

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

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

Rovnovážný koncentrační kvocient \neq Termodynamická rovnovážná konstanta

$$K_c \neq K_c^\ominus,$$

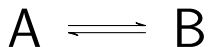
$$[K^\ominus]_{\text{SI}} = 1$$

$$[K_c]_{\text{SI}} = [\text{mol l}^{-1}]^{\sum \nu_i}$$

Vztah mezi rovnovážnou konstantou definovanou pro molární koncentrace a plynné složky:

$$K_c^\ominus = K_p^\ominus \cdot (RT)^{\sum \nu_i} \cdot p^{\ominus - \sum \nu_i}$$

Vztah mezi rovnovážnou konstantou a rychlostmi chemických dějů



$$v_{AB} = k_{AB} \cdot c_A$$

$$v_{BA} = k_{BA} \cdot c_B$$

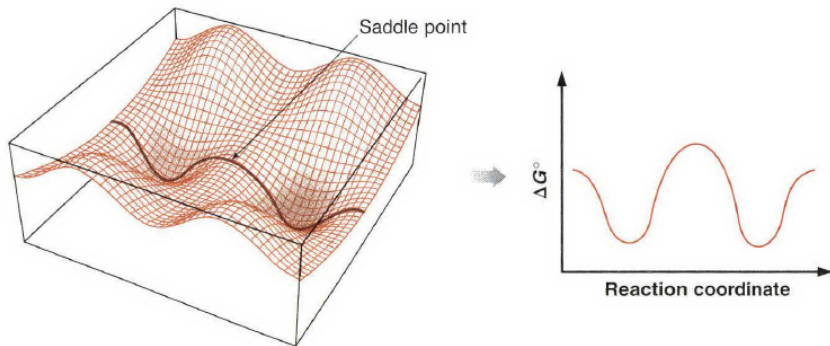
V rovnováze:

$$v_{AB} = v_{BA}$$

$$k_{AB} \cdot c_A = k_{BA} \cdot c_B$$

$$K_c = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} = \frac{c_B}{c_A}$$

Plochy potenciálních energií - PES (Potential Energy Surfaces)



- 1 Věřit v existenci konstanty rovnovážné.
- 2 Rozumět tomu, co je to rozsah reakce a reakční Gibbsova energie - skládající se ze standardní a směšovací Gibbsovy energie.
- 3 Vnímat rozdíl mezi kvocientem aktivitním, koncentračním, rovnovážným, ...