

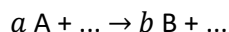
## Chemická rovnováha – teorie

Představme si chemickou reakci jako úsečku s počátkem v bodě 0 a koncem v bodě 1. Bod 0 odpovídá počátečnímu stavu, kdy se v reakční směsi nacházejí pouze reaktanty a žádné produkty, bod 1 konečnému stavu, kdy se v reakční směsi nacházejí pouze produkty a žádné reaktanty. Každý z vnitřních bodů úsečky odpovídá stavu, kdy se v reakční směsi současně nacházejí jak dosud vzniklé produkty, tak i dosud nepřeměněné reaktanty. Čím jsme na úsečce blíže bodu 1 (tj. dále od bodu 0), tím je v reakční směsi méně reaktantů a více produktů. K tomu, abychom popsali, v jakém stádiu se daná reakce v daném okamžiku nachází, tj. v jakém bodě myšlené úsečky se nacházíme, používáme parametr zvaný **rozsah reakce**  $\xi$  (mol):

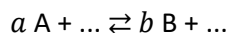
$$\xi = \frac{n_{J,2} - n_{J,1}}{\nu_J}$$

kde  $n_{J,2}$  a  $n_{J,1}$  je látkové množství látky J v daném okamžiku a na počátku a  $\nu_J$  je látkové množství látky J. Pokud reakce (zatím) vůbec neproběhla, tj. nacházejí-li se v reakční směsi pouze reaktanty, je rozsah reakce roven 0, naopak pokud reakce proběhla až do konce, tj. nacházejí-li se v reakční směsi pouze produkty, je rozsah reakce roven 1 mol.

Napíšeme-li chemickou rovnici ve tvaru



očekáváme, že daná reakce probíhá pouze jedním směrem, tj. od reaktantů k produktům. Ve skutečnosti však většina chemických reakcí probíhá oběma směry, tj. kromě očekávané reakce přímé probíhá i reakce zpětná, v níž se produkty přeměňují zpátky na reaktanty. Takové chemické reakce označujeme jako reakce vratné a zapisujeme je ve tvaru



V jistém okamžiku se vratná reakce dostane do stavu, kdy se množství reaktantů přeměněných na produkty bude rovnat množství reaktantů z produktů vzniklých (a naopak množství produktů vzniklých z reaktantů se bude rovnat množství produktů přeměněných zpátky na reaktanty), tj. do stavu, kdy v reakční směsi bude jisté množství reaktantů i produktů a toto složení reakční směsi se bude navenek zdát konstantní. Takový stav vratné reakce nazýváme **chemická rovnováha**. Chemická rovnováha nenastává nutně v okamžiku, kdy je koncentrace reaktantů a produktů v reakční směsi stejná (tj. v polovině naší myšlené úsečky), v reakční směsi obvykle převažují buď reaktanty, nebo produkty.

O tom, zda v daném stádiu probíhá samovolně reakce přímá, nebo reakce zpětná, rozhoduje veličina zvaná **reakční Gibbsova energie**:

$$\Delta_r G = \sum_J \nu_J \mu_J = b \mu_B + \dots - a \mu_A - \dots$$

kde  $\mu_J$  je chemický potenciál látky J a  $\nu_J$  je její stechiometrický koeficient v rovnici reakce. Je-li reakční Gibbsova energie kladná, probíhá v daném stádiu samovolně reakce přímá, naopak je-li záporná, probíhá v daném stádiu samovolně reakce zpětná. Je-li reakční Gibbsova energie nulová, nachází se reakce v rovnováze.

Pro chemický potenciál látky J platí

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \ln a_J$$

kde  $\mu_J^0$  je standardní chemický potenciál,  $R = 8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  je molární plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $a_J$  je aktivita látky J. Dosadíme-li výraz pro chemický potenciál do vztahu pro reakční Gibbsovu energii, dostaneme

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= b(\mu_B^0 + RT \ln a_B) + \dots - a(\mu_A^0 + RT \ln a_A) - \dots = b\mu_B^0 + bRT \ln a_B + \dots - a\mu_A^0 + aRT \ln a_A - \dots \\ &= b\mu_B^0 + \dots - a\mu_A^0 - \dots + RT \ln a_B^b + \dots - RT \ln a_A^a = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_B^b \cdot \dots}{a_A^a \cdot \dots} = \Delta_r G^0 + RT \ln Q \end{aligned}$$

kde

$$\Delta_r G^0 = \sum_J \nu_J \mu_J^0 = b\mu_B^0 + \dots - a\mu_A^0 - \dots = \sum_{\text{produkty}} \nu \Delta_f G^0 - \sum_{\text{reaktanty}} \nu \Delta_f G^0$$

je **standardní reakční Gibbsova energie** a

$$Q = \frac{\prod_{\text{produkty}} a^{\nu}}{\prod_{\text{reaktanty}} a^{\nu}} = \frac{a_B^b \cdot \dots}{a_A^a \cdot \dots}$$

je **reakční kvocient**.

V rovnováze, kdy  $\Delta_r G = 0$ , platí

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln Q$$

Protože standardní reakční Gibbsova energie je pro danou reakci a při dané teplotě konstantní, musí být v rovnováze pro danou reakci a při dané teplotě konstantní i reakční kvocient. V rovnováze proto reakční kvocient nazýváme **rovnovážnou konstantou** a značíme  $K$ .

Pro aktivitu reálného plynu J platí

$$a_J = \frac{f_J}{p^0}$$

kde  $f_J$  je fugacita reálného plynu J a  $p^0 = 100 \text{ kPa}$  je standardní tlak. Pro fugacitu reálného plynu J platí

$$f_J = \varphi_J p_J$$

kde  $\varphi_J$  a  $p_J$  jsou fugacitní koeficient a tlak reálného plynu J. V případě ideálního plynu je fugacitní koeficient roven 1. Pro aktivitu ideálního plynu tedy platí

$$a_J = \frac{p_J}{p^0} = \frac{x_J p}{p^0}$$

kde  $x_J$  je molární zlomek plynu J a  $p$  je celkový tlak.

Pro aktivitu látky J v reálném roztoku platí

$$a_J = \gamma_J x_J$$

kde  $\gamma_J$  a  $x_J$  jsou aktivní koeficient a molární zlomek látky J v reálném roztoku. V případě ideálního roztoku je aktivní koeficient roven 1. Aktivita látky J v ideálním roztoku je tedy rovna jejímu molárnímu zlomku.

Podobný vztah jako mezi aktivitou a molárním zlomkem existuje i mezi aktivitou a molalitou nebo mezi aktivitou a molární koncentrací. Rozdíl spočívá pouze v tom, že molalitu, respektive molární koncentraci,

musíme vydělit jednotkovou molalitou, respektive jednotkovou molární koncentrací, aby aktivita zůstala bezrozměrnou veličinou. Platí tedy

$$a_J = \gamma_J \frac{b_J}{b^0} = \gamma_J \frac{c_J}{c^0}$$

kde  $b_J$  a  $c_J$  jsou molalita a molární koncentrace látky J a  $b^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$  a  $c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  jsou jednotková molalita a jednotková molární koncentrace. Jelikož je aktivní koeficient číslo blíží se jedné, má molární koncentrace i v reálných systémech číselnou hodnotu (ne však jednotku) podobnou aktivitě, a proto se do vztahu pro reakční kvocient/rovnovážnou konstantu často a ne zcela fyzikálně správně místo aktivity dosazuje molární koncentrace.

Protože rovnovážná konstanta je v podstatě zlomek, v jehož čitateli jsou produkty a v jehož jmenovateli jsou reaktanty, lze z její hodnoty odvodit složení reakční směsi v rovnováze, respektive stádium reakce, kdy k rovnováze dojde. Pokud je rovnovážná konstanta větší než 1, znamená to, že její čítec je větší než její jmenovatel, což znamená, že v rovnováze je v reakční směsi více produktů než reaktantů. Naopak pokud je rovnovážná konstanta menší než 1, znamená to, že její čítec je menší než její jmenovatel, což znamená, že v rovnováze je v reakční směsi méně produktů než reaktantů.

Jak bylo řečeno výše, pro danou reakci a při dané teplotě je hodnota rovnovážné konstanty konstantní. Pokud do reakční směsi přidáme další reaktanty, zvýšíme tím krátkodobě hodnotu ve jmenovateli reakčního kvocientu. Aby se reakční kvocient opět dostal na hodnotu rovnovážné konstanty, musí se hodnota v jeho jmenovateli opět snížit, nebo se naopak musí zvýšit hodnota v jeho čitateli. K tomu dojde, pokud se přidané reaktanty přemění na produkty. Přidáním reaktantů do reakční směsi tedy vyvoláme přímou reakci. Naopak pokud do reakční směsi přidáme produkty, zvýšíme tím krátkodobě hodnotu v čitateli reakčního kvocientu. Aby se reakční kvocient opět dostal na hodnotu rovnovážné konstanty, musí se hodnota v jeho čitateli opět snížit, nebo se naopak musí zvýšit hodnota v jeho jmenovateli. K tomu dojde, pokud se přidané produkty přemění na reaktanty. Přidáním produktů do reakční směsi tedy vyvoláme reakci zpětnou.

Uvažujme reakci  $2 \text{ A (g)} \rightleftharpoons 3 \text{ B (g)}$ . Pro rovnovážnou konstantu této reakce platí

$$K = \frac{a_B^3}{a_A^2} = \frac{\left(\frac{p_B}{p^0}\right)^3}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^2} = \frac{\left(\frac{x_B p}{p^0}\right)^3}{\left(\frac{x_A p}{p^0}\right)^2} = \frac{x_B^3}{x_A^2} \cdot \frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)^3}{\left(\frac{p}{p^0}\right)^2} = \frac{x_B^3}{x_A^2} \cdot \frac{p}{p^0}$$

Zvýšení tlaku u této reakce povede ke krátkodobému zvýšení hodnoty reakčního kvocientu. Aby se reakční kvocient opět dostal na hodnotu rovnovážné konstanty, musí se současně buď zvýšit molární zlomek reaktantů, nebo snížit molární zlomek produktů. K tomu dojde, pokud se část produktů přemění zpět na reaktanty. Naopak snížení tlaku u této reakce povede ke krátkodobému snížení hodnoty reakčního kvocientu. Aby se reakční kvocient opět dostal na hodnotu rovnovážné konstanty, musí se současně buď zvýšit molární zlomek produktů, nebo snížit molární zlomek reaktantů. K tomu dojde, pokud se část reaktantů přemění na produkty. U reakce, při níž vzniká více molů plynu z méně molů plynu, tedy zvýšením tlaku vyvoláme reakci zpětnou a snížením tlaku reakci přímou.

Nyní uvažujme reakci  $3 \text{ A (g)} \rightleftharpoons 2 \text{ B (g)}$ . Pro rovnovážnou konstantu této reakce platí

$$K = \frac{a_B^2}{a_A^3} = \frac{\left(\frac{p_B}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^3} = \frac{\left(\frac{x_B p}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{x_A p}{p^0}\right)^3} = \frac{x_B^2}{x_A^3} \cdot \frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p}{p^0}\right)^3} = \frac{x_B^2}{x_A^3} \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^{-1} = \frac{x_B^2}{x_A^3} \cdot \frac{p^0}{p}$$

Zvýšení tlaku u této reakce povede ke krátkodobému snížení hodnoty reakčního kvocientu. Aby se reakční kvocient opět dostal na hodnotu rovnovážné konstanty, musí se současně buď zvýšit molární zlomek produktů, nebo snížit molární zlomek reaktantů. K tomu dojde, pokud se část reaktantů přemění na produkty. Naopak snížení tlaku u této reakce povede ke krátkodobému zvýšení hodnoty reakčního kvocientu. Aby se reakční kvocient opět dostal na hodnotu rovnovážné konstanty, musí se současně buď zvýšit molární zlomek reaktantů, nebo snížit molární zlomek produktů. K tomu dojde, pokud se část produktů přemění zpět na reaktanty. U reakce, při níž vzniká z více molů plynu méně molů plynu, tedy zvýšením tlaku vyvoláme reakci přímou a snížením tlaku reakci zpětnou.

Obecně platí, že porušíme-li chemickou rovnováhu nějakým zásahem, vyvoláme tím reakci směřující k potlačení účinku tohoto zásahu a k opětovnému ustavení chemické rovnováhy. Tento princip se nazývá po svém autorovi **Le Chateliérův princip** akce a reakce.

Zbývá dodat, jak hodnota rovnovážné konstanty závisí na teplotě. Již víme, že rovnováže platí

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

Vydělíme-li obě strany rovnice výrazem  $-RT$ , dostaneme

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^0}{RT}$$

Nyní obě strany rovnice zderivujeme podle teploty:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-1}{R} \frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT}$$

Z dřívějších kapitol víme, že platí Gibbsova-Helmholtzova rovnice:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT} = \frac{-\Delta_r H^0}{T^2}$$

Spojením posledních dvou rovnic dostaneme **van 't Hoffovu rovnici**

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Platí:

$$\frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT} = \frac{-1}{T^2}$$

Pak:

$$dT = -T^2 d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Spojením této rovnice a van 't Hoffovy rovnice dostaneme

$$\frac{-d \ln K}{T^2 d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Vynásobíme-li obě strany rovnice výrazem  $T^2 d\left(\frac{1}{T}\right)$ , dostaneme

$$d \ln K = \frac{-\Delta_r H^0}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Rovnici nyní zintegrujeme. Na obou stranách půjde o určitý integrál.

$$\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-\Delta_r H^0}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Předpokládáme, že standardní reakční entalpie nezávisí na teplotě. Pak pro pravou stranu rovnice

$$\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-\Delta_r H^0}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \text{ platí}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{-\Delta_r H^0}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-\Delta_r H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Platí:  $\int_a^b dx = [x]_a^b = b - a$ . Pak pro levou stranu rovnice  $\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-\Delta_r H^0}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$  platí

$$\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} d \ln K = \ln K(T_2) - \ln K(T_1) = \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)}$$

a pro pravou stranu rovnice  $\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-\Delta_r H^0}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$  platí

$$\frac{-\Delta_r H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Integrováním rovnice  $\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-\Delta_r H^0}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$  tedy dostaneme

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{-\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

což je rovnice pro teplotní závislost rovnovážné konstanty.