

Reakční izoterma a rovnovážná konstanta

Reakční izoterma je vztah mezi reakční Gibbsovou energií a složením reakční směsi při zvolené teplotě. Tento vztah získáme dosazením výrazu pro chemický potenciál

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

do rovnice

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

Pro obecnou reakci

$$\sum_i \nu_i L_i = 0$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

\prod_i symbolizuje součin přes všechny složky reakce.

První výraz na pravé straně rovnice se označuje jako standardní reakční Gibbsova energie $\Delta_r G^\circ$

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

Reakční izoterma

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Pozor na rozdíl mezi $\Delta_r G^\circ$ a $\Delta_r G$:

Standardní reakční Gibbsova energie má význam rozdílu Gibbsovy energie soustavy, ve které se uskuteční reakce v jednotkovém rozsahu, přičemž výchozí látky i produkty dané reakce jsou ve svém standardním stavu. V symbolu pro standardní reakční Gibbsovu energii má Δ již klasický význam konečné změny. Standardní reakční Gibbsova energie je analogií standardní reakční entalpie.

Reakční Gibbsova energie udává, jak se změní Gibbsova energie soustavy, ve které se uskuteční reakce v jednotkovém rozsahu ovšem při konstantním složení reakční směsi (lze si představit

tak, že příslušná reakce proběhne v tak velkém množství reakční směsi, že uskutečnění reakce v jednotkovém rozsahu složení směsi prakticky nezmění).

V rovnováze platí

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= 0 \\ \Downarrow \\ \Delta_r G^\circ &= -RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \end{aligned}$$

Při zvolené teplotě musí být součin aktivit jednotlivých složek v rovnovážné reakční směsi umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty konstantní. Tento součin se označuje jako **rovnovážná konstanta K**

$$K = \prod_i a_i^{v_i}$$

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

Kromě rovnovážné konstanty definované pomocí rovnovážných aktivit – tzv. „pravé termodynamické“ konstanty, budeme používat i konstanty vyjádřené pomocí jiných rovnovážných veličin.

Různé vyjádření rovnovážných konstant a jejich vztah k pravé termodynamické rovnovážné konstantě

Pro reakce probíhající v roztoku budeme často používat konstantu vyjádřenou pomocí rovnovážných relativních koncentrací K_c

$$\begin{aligned} K_c &= \prod_i c_{\text{rel},i}^{v_i} & K &= \prod_i a_i^{v_i} & a_i &= c_{\text{rel},i} \gamma_i \\ & & & \Downarrow & & \\ & & K &= \prod_i c_{\text{rel},i}^{v_i} \prod_i \gamma_i^{v_i} & & \\ & & \Downarrow & & & \\ K_c &= \frac{K}{\prod_i \gamma_i^{v_i}} \end{aligned}$$

Bude-li reakce probíhat ve zředěném roztoku, u kterého lze předpokládat ideální chování, bude konstanta K_c totožná s pravou termodynamickou rovnovážnou konstantou.

Pro reakce probíhající v plynné fázi používáme konstantu vyjádřenou pomocí rovnovážných relativních tlaků K_p nebo konstantu vyjádřenou pomocí rovnovážných molárních zlomků K_x .

$$\begin{aligned}
 K_p = \prod_i p_{\text{rel},i}^{\nu_i} \quad & K = \underbrace{\prod_i f_{\text{rel},i}^{\nu_i}}_{\Downarrow} \quad f_{\text{rel},i} = p_{\text{rel},i} \phi_i \\
 & K = \underbrace{\prod_i p_{\text{rel},i}^{\nu_i} \prod_i \phi_i^{\nu_i}}_{\Downarrow} \\
 & K_p = \frac{K}{\prod_i \phi_i^{\nu_i}}
 \end{aligned}$$

Pro konstantu K_p platí analogické závěry jako pro konstantu K_c . Fugacitní koeficienty ϕ závisí na tlaku soustavy, K_p tedy kromě teploty též závisí na tlaku soustavy (není pravou konstantou). Bude-li se soustava chovat ideálně, tzn. že pro všechny složky bude platit $\phi_i = 1$, pak $K_p \equiv K$.

$$\begin{aligned}
 K_x = \prod_i x_i^{\nu_i} \quad & K_p = \underbrace{\prod_i p_{\text{rel},i}^{\nu_i}}_{\Downarrow} \quad p_{\text{rel},i} = p_{\text{rel}} x_i \\
 & K_p = \underbrace{\prod_i x_i^{\nu_i} \prod_i p_{\text{rel}}^{\nu_i}}_{\Downarrow} \\
 & K_x = \frac{K_p}{p_{\text{rel}}^{\sum_i \nu_i}}
 \end{aligned}$$

p_{rel} představuje celkový relativní tlak rovnovážné reakční směsi, $\sum_i \nu_i$ se označuje jako molové číslo reakce a udává, jak se změní látkové množství soustavy, ve které se uskuteční reakce v jednotkovém rozsahu.

Při splnění jedné ze dvou následujících podmínek bude platit $K_x \equiv K_p$

1. $\sum_i \nu_i = 0$
2. $p \equiv p^\circ$

Budou-li se navíc plynné složky chovat ideálně, pak rovnovážná konstanta K_x bude totožná s pravou termodynamickou konstantou.

Takto definované rovnovážné konstanty jsou veličiny bezrozměrné.

Určení rovnovážné konstanty

1. Ze vztahu

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K .$$

$\Delta_r G^\circ$ lze vypočítat ze slučovacích standardních reakčních Gibbsových energií jednotlivých složek reakce $\Delta_{sl} G^\circ(L_i)$ analogicky jako standardní reakční teplo ze slučovacích tepel

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_{sl} G^\circ(L_i).$$

Standardní slučovací Gibbsova energie látky L je definována jako standardní reakční Gibbsova energie reakce, při které vznikne 1 mol této látky přímo z prvků, přičemž prvky musí být při zvolené teplotě a standardním tlaku ve své nejstálější podobě. Standardní slučovací Gibbsovy energie prvků v jejich nejstálější podobě jsou nulové při jakékoliv teplotě. Stejně jako standardní slučovací tepla jsou i standardní slučovací Gibbsovy energie tabelovány.

$\Delta_r G^\circ$ lze též stanovit experimentálně ze standardního rovnovážného napětí galvanického článku (viz. Elektrochemie)

2. Z definičního vztahu – tedy stanovením složení rovnovážné reakční směsi.

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě

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

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

Van't Hoffova reakční izobara v diferenciálním tvaru

$$\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}} .$$

Rovnovážná konstanta tedy s rostoucí teplotou roste u endotermních reakcí ($\Delta_r H^\circ > 0$) a klesá u exotermních reakcí ($\Delta_r H^\circ < 0$).

Integrální tvar van't Hoffovy reakční izobary za předpokladu, že $\Delta_r H^\circ$ nezávisí na teplotě

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Vliv vnějších podmínek na složení rovnovážné směsi

1. Vliv teploty

Rovnovážné složení je určeno rovnovážnou konstantou a ta je funkcí teploty, tedy změnou teploty lze ovlivnit složení rovnovážné směsi - viz výše.

2. Vliv tlaku

Tlakem lze ovlivnit rovnovážné složení u reakcí, jichž se účastní plynné složky a jejich molové číslo je nenulové.

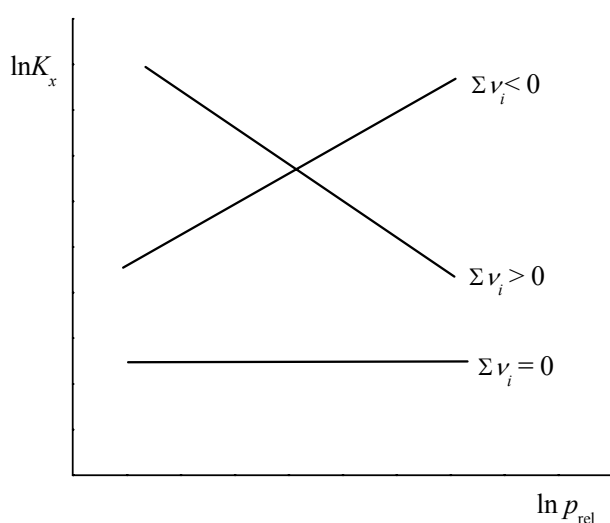
Pro obecnou reakci v ideální plynné směsi

$$\sum_i \nu_i L_i = 0$$

$$K_x = \frac{K}{p_{\text{rel}}^{\sum_i \nu_i}}$$

$$\ln K_x = \ln K - \sum_i \nu_i \ln p_{\text{rel}}$$

$$\frac{d \ln K_x}{d \ln p_{\text{rel}}} = - \sum_i \nu_i$$



U reakcí s kladným molovým číslem K_x s rostoucím tlakem klesá, tzn. při vyšším tlaku se rovnováha posouvá směrem k výchozím látkám, u reakcí se záporným molovým číslem je tomu naopak.

3. Vliv přídavku či odebrání některé ze složek reakce

Přídavkem či odebráním některé složky reakce změníme hodnotu součinu $\prod_i a_i^{\nu_i}$, tzn. porušíme rovnováhu. Reakce musí tudíž proběhnout v takovém směru, aby daný součin nabyl opět hodnoty rovnovážné konstanty pro danou reakci. Posunutí rovnováhy ve směru produktů docílíme buď přídavkem některé z výchozích látek či naopak odebráním některého z produktů.

Le Chatelierův princip akce a reakce:

Porušení rovnováhy změnou vnějších podmínek (akce) vyvolá děj (reakci) směřující ke zrušení vlivu vnějšího zásahu.

Reakce, jichž se účastní pevné látky

Plynné složky jsou v rovnovážné konstantě zastoupeny relativními fugacitami, složky v roztoku pak aktivitami. Pro tuhé látky můžeme též formálně zavést aktivity vztahem

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i.$$

Standardním stavem tuhé látky je čistá látka při standardním tlaku. Chemický potenciál tuhých látek však závisí na tlaku jen nepatrně. Stav tuhé látky lze tedy považovat za standardní i při tlaku odlišném od standardního tlaku \Rightarrow za aktivitu tuhé látky budeme dosazovat jednotkovou hodnotu.

Př.



$$K = \frac{a_{\text{CaO}} f_{\text{rel,CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}$$

$$K = f_{\text{rel,CO}_2}$$