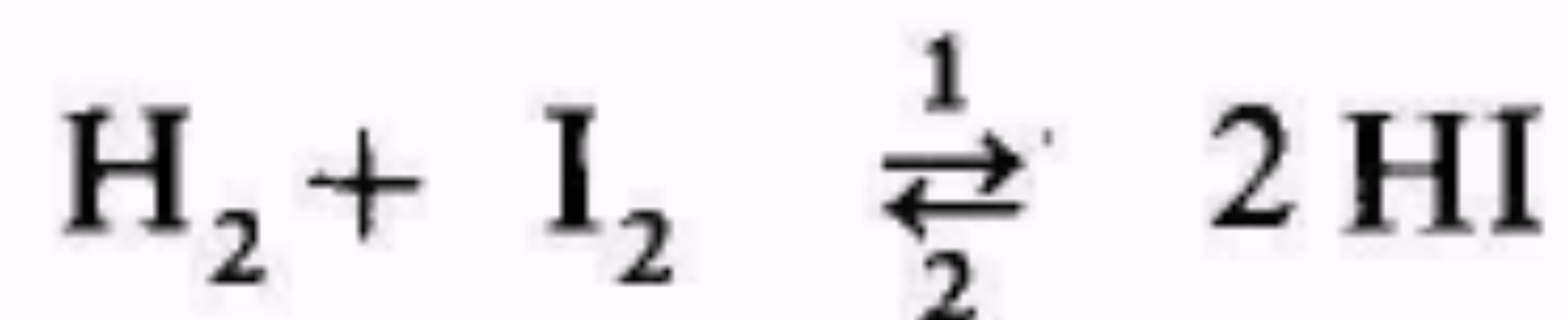


# CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

## PRINCIP MOBILNÍ (DYNAMICKÉ) ROVNOVÁHY

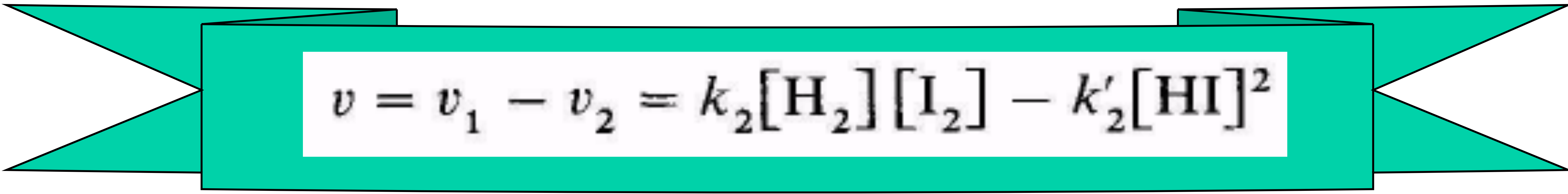
V reakční kinetice jsme si ukázali, že zvrtné reakce jsou charakterizovány tím, že probíhají současně oběma směry, tj. od výchozích látek k produktům a od produktů k výchozím látkám.



Může-li tato reakce probíhat oběma směry, je výsledná rychlost přeměny dána rozdílem rychlostí reakcí v obou směrech. Tyto rychlosti jsou úměrné součinu okamžitých koncentrací výchozích látek, platí tedy:

$$v_1 = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2],$$
$$v_2 = k'_2[\text{HI}]^2,$$

Výsledná rychlost přeměny zleva doprava  $v$  je dána vztahem:


$$v = v_1 - v_2 = k_2[\text{H}_2][\text{I}_2] - k'_2[\text{HI}]^2$$

Vyjdeme-li z čistých látek  $\text{H}_2$  a  $\text{I}_2$ , bude rychlost  $v$  na počátku největší a bude se rovnat rychlosti  $v_1$  (rychlost  $v_2$  bude nulová, protože na začátku není v reakční směsi žádný jodovodík).

S časem rychlost  $v$  klesá, neboť rychlost  $v_1$  klesá (zmenšují se koncentrace  $[\text{H}_2]$  a  $[\text{I}_2]$ ) a rychlost  $v_2$  roste (postupně roste koncentrace  $[\text{HI}]$ ). Po určité době se rychlosti  $v_1$  a  $v_2$  vyrovnávají a celková rychlost reakce  $v$  klesne na nulu.

Složení soustavy se již dále nebude měnit, i když obě reakce probíhají nadále. Ustavila se **chemická rovnováha**. Na základě uvedeného kinetického modelu odvodili

**Cato Guldberg a Peter Waage (1864) zákon chemické rovnováhy.**

Již jsme se zmínili o tom, že za rovnováhy jsou rychlosti  $v_1$  a  $v_2$  stejné. Platí tedy:

$$k_2[\text{H}_2]_{\text{rovn}} [\text{I}_2]_{\text{rovn}} = k'_2[\text{HI}]_{\text{rovn}}^2$$

$[\text{H}_2]_{\text{rovn}}$ ,  $[\text{I}_2]_{\text{rovn}}$  a  $[\text{HI}]_{\text{rovn}}$  jsou rovnovážné koncentrace složek.

Úpravou této rovnice dostaneme: 
$$\frac{k_2}{k'_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Protože rychlostní konstanty  $k_2$  a  $k'_2$  jsou závislé jen na teplotě, nikoliv na koncentraci složek, je i jejich poměr, který označujeme  $K_c$ , konstantní.  $K_c$  je rovnovážná konstanta.

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$



Pro obecnou reakci popsanou rovnicí:  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

lze uvedený vztah formulovat: 
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

**Guldbergův-Waagův zákon:** *Rovnovážná konstanta  $K_c$  je dána podílem součinu rovnovážných relativních koncentrací produktů (povýšených na příslušné stechiometrické faktory) a součinu rovnovážných relativních koncentrací výchozích látek (povýšených na příslušné stechiometrické faktory).*

Při kinetickém odvození jsme mlčky použili předpoklad, že reakční řád dané reakce lze vyjádřit pomocí stechiometrických koeficientů této reakce.

Tento předpoklad je splněn jen pro jednoduché reakce. U složitějších obecných reakcí, lze daný vztah odvodit termodynamicky:

pro změnu Gibbsovy energie vícesložkového systému (při izotermicko-izobarickém ději)

dostaneme:  $(dG)_{T,p} = \sum \mu_i dn_i$

Probíhá-li v uvažovaném systému samovolný děj (např. chemická reakce), je:

$$(dG)_{T,p} = \sum \mu_i dn_i < 0$$

Za rovnováhy platí:  $(dG)_{T,p} = \sum \mu_i dn_i = 0$

Mějme chemickou reakci, pro jednosměrný průběh reakce od výchozích látek A a B k produktům C a D.

Při zreagování takového látkového množství, jaké udávají stechiometrické koeficienty, je změna Gibbsovy energie  $\Delta G$  dána rozdílem Gibbsovy energie produktů a výchozích látek:

$$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \leq 0$$

Vyjádříme-li chemický potenciál pomocí relativních [koncentrací složek](#), lze předešlou

rovnici upravit na tvar: 
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \leq 0$$

V konstantě  $\Delta G^\circ$ , která bývá nazývána **standardní reakční Gibbsova energie**, jsou zahrnuty členy s konstantami  $\mu_i^\circ$ . Je-li systém v rovnováze ( $\Delta G = 0$ ), platí:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \frac{[C]_{\text{rovn}}^c [D]_{\text{rovn}}^d}{[A]_{\text{rovn}}^a [B]_{\text{rovn}}^b} = RT \ln K_c$$

Tato rovnice bývá označována jako **van't Hoffova reakční izoterma**.

Vyjádřování rovnovážného složení směsi koncentracemi složek je obvyklé pro reakce v roztocích; lze ho užívat i pro reakce v plynech, kde však můžeme rovnovážné složení vyjádřit pomocí parciálních tlaků složek.

Za předpokladu, že plynná směs se chová ideálně, lze parciální tlak složky A vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT = 10^3 (c_A)_M RT$$

Tlak i koncentraci vyjádříme relativně:  $(p_A)_r = \frac{p_A}{p^\circ}$  a  $[A] = \frac{(c_A)_M}{c_M^\circ}$

$p^\circ = 101.325 \text{ Pa}$  je standardní tlak,  $c_M^\circ = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$  je standardní koncentrace. Z toho pro

relativní koncentraci dostaneme:  $[A] = (p_A)_r \frac{p^\circ}{10^3 c_M^\circ RT}$

Pomocí tohoto vztahu dostaneme:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(p_C)_r^c (p_D)_r^d}{(p_A)_r^a (p_B)_r^b} \left( \frac{10^3 c_M^\circ RT}{p^\circ} \right)^{-\Delta r}$$

$\Delta r$  je tzv. *změna molové číslo reakce* ( $\Delta r = (c + d) - (a + b)$ )

Označíme-li  $\frac{(p_C)_r^c (p_D)_r^d}{(p_A)_r^a (p_B)_r^b} = K_p$ , dostali jsme definiční rovnici pro

rovnovážnou konstantu  $K_p$

$$K_c = K_p \left( \frac{10^3 c_M^\circ RT}{p^\circ} \right)^{-\Delta r}$$

Konstanty  $K_c$  a  $K_p$  platí přesně pro systémy chovající se ideálně (ideální plynné směsi, ideální roztoky).

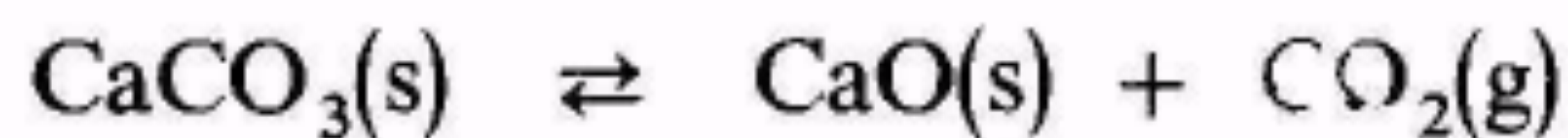
V případě reálných směsí použijeme k definici **rovnovážné konstanty  $K_a$**

aktivity příslušných složek, takže dostaneme: 
$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Všechny dosud uvedené rovnováhy byly **homogenní** (všechny složky byly v jedné fázi).

Podívejme se nyní na příklady **rovnováhy heterogenní**.

Jako příklad si vezmeme tepelný rozklad uhličitanu vápenatého, který je popsán rovnicí:



Podmínku rovnováhy lze formulovat takto:

$$\Delta G = \mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CaCO}_3} = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{CaCO}_3} + \mu_{\text{CO}_2}^\circ + RT \ln(p_{\text{CO}_2})_r = \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln(p_{\text{CO}_2})_r = 0 \end{aligned}$$

nebo po úpravě:  $\Delta G^\circ = -RT \ln(p_{\text{CO}_2})_r$ , a tedy  $K_p = (p_{\text{CO}_2})_r$

# VÝPOČET ROVNOVÁŽNÉHO SLOŽENÍ. STUPEŇ KONVERZE

Známe-li *rovnovážné koncentrace* nebo parciální tlaky složek směsi, můžeme pomocí uvedených rovnic snadno *vypočítat hodnotu rovnovážné konstanty*.

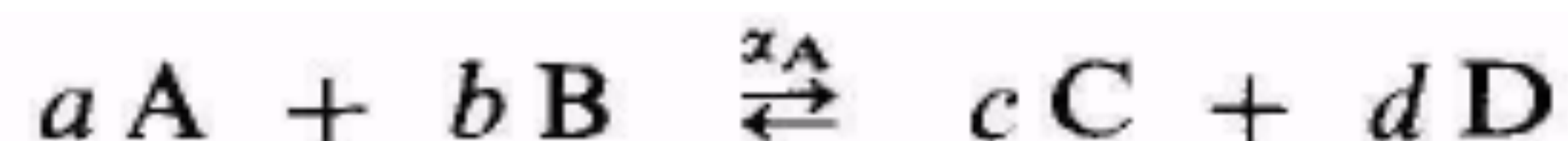
Často se však vyskytuje opačný úkol: *ze známé hodnoty rovnovážné konstanty* a z výchozího složení směsi *vypočítat rovnovážné složení* směsi po ustavení rovnováhy.

K tomu účelu zavedeme novou veličinu, zvanou **stupeň konverze  $\alpha$** . Je definován poměrem látkového množství  $(n_A)_{zreag}$  zvolené složky směsi A, které se do dosažení rovnováhy přeměnilo na produkty reakce, k látkovému množství  $(n_A)_0$  složky A, obsaženému ve výchozí reakční směsi. Množství látky  $(n_A)_{zreag}$ , které se přeměnilo, je dáno rozdílem počátečního látkového množství  $(n_A)_0$  a rovnovážného látkového množství dané složky  $n_A$ .

Pro reakci látek v roztoku ( $V = \text{konst}$ ) lze stupeň konverze **a** vyjádřit i pomocí koncentrací:

$$\alpha = \frac{(n_A)_{zreag}}{(n_A)_0} = \frac{(n_A)_0 - n_A}{(n_A)_0} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$$

Pomocí stupně konverze a počátečního složení směsi lze vyjádřit rovnovážné látkové množství složky A. Pro reakci popsanou obecnou rovnicí:



(A je *klíčová složka*) lze ze stechiometrie dané reakce odvodit vztahy:

$$\begin{array}{ll} n_{\mathbf{A}} = (n_{\mathbf{A}})_0 (1 - \alpha_{\mathbf{A}}); & \text{resp.} \quad [\mathbf{A}] = [\mathbf{A}]_0 (1 - \alpha_{\mathbf{A}}) \\ n_{\mathbf{B}} = (n_{\mathbf{B}})_0 - \frac{b}{a} (n_{\mathbf{A}})_0 \alpha_{\mathbf{A}} & [\mathbf{B}] = [\mathbf{B}]_0 - \frac{b}{a} [\mathbf{A}]_0 \alpha_{\mathbf{A}} \\ n_{\mathbf{C}} = (n_{\mathbf{C}})_0 + \frac{c}{a} (n_{\mathbf{A}})_0 \alpha_{\mathbf{A}} & [\mathbf{C}] = [\mathbf{C}]_0 + \frac{c}{a} [\mathbf{A}]_0 \alpha_{\mathbf{A}} \\ n_{\mathbf{D}} = (n_{\mathbf{D}})_0 + \frac{d}{a} (n_{\mathbf{A}})_0 \alpha_{\mathbf{A}} & [\mathbf{D}] = [\mathbf{D}]_0 + \frac{d}{a} [\mathbf{A}]_0 \alpha_{\mathbf{A}} \end{array}$$

Pro rovnovážnou konstantu  $K_c$  dostaneme:

$$K_c = \frac{[\mathbf{C}]^c [\mathbf{D}]^d}{[\mathbf{A}]^a [\mathbf{B}]^b} = \frac{\left([\mathbf{C}]_0 + \frac{c}{a} [\mathbf{A}]_0 \alpha_{\mathbf{A}}\right)^c \left([\mathbf{D}]_0 + \frac{d}{a} [\mathbf{A}]_0 \alpha_{\mathbf{A}}\right)^d}{\left\{[\mathbf{A}]_0 (1 - \alpha_{\mathbf{A}})\right\}^a \left([\mathbf{B}]_0 - \frac{b}{a} [\mathbf{A}]_0 \alpha_{\mathbf{A}}\right)^b}$$



Konkrétní použití stupně konverze  $\alpha$  si ukážeme na chemické reakci v plynné fázi.

Uvažujme reakci:  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

při níž vycházíme z  $n$  molů  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;

$\text{NH}_3$  ani  $\text{HCl}$  ve výchozí směsi nejsou [tedy  $(n_{\text{NH}_3})_0 = (n_{\text{HCl}})_0 = 0$ ].

Je-li stupeň konverze  $\alpha$ , jsou látková množství jednotlivých složek po dosažení rovnováhy:

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = n(1 - \alpha)$$

$$n_{\text{NH}_3} = n\alpha$$

$$n_{\text{HCl}} = n\alpha$$

a pro celkové látkové množství:  $\sum n_i = n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$

Parciální tlaky složek (relativní) vyjádříme pomocí celkového (relativního) tlaku a molárních zlomků:

$$(p_{\text{NH}_3})_r = p_r x_{\text{NH}_3} = p_r \frac{n_{\text{NH}_3}}{\sum n_i} = p_r \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha)} = p_r \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

$$(p_{\text{HCl}})_r = p_r x_{\text{HCl}} = p_r \frac{n_{\text{HCl}}}{\sum n_i} = p_r \frac{n\alpha}{n(1 + \alpha)} = p_r \frac{\alpha}{1 + \alpha}$$

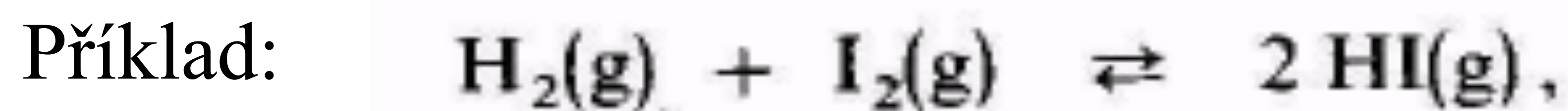
$$(p_{\text{NH}_4\text{Cl}})_r = p_r x_{\text{NH}_4\text{Cl}} = p_r \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{\sum n_i} = p_r \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = p_r \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

Pro rovnovážnou konstantu  $K_p$  platí:

$$K_p = \frac{(p_{\text{NH}_3})_r (p_{\text{HCl}})_r}{(p_{\text{NH}_4\text{Cl}})_r} = p_r \frac{n_{\text{NH}_3} n_{\text{HCl}}}{n_{\text{NH}_4\text{Cl}} \sum n_i} = p_r \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

Známe-li hodnotu  $K_p$  (tyto hodnoty jsou pro řadu rovnováh tabelovány), lze řešením této rovnice stupeň konverze  $\alpha$  vypočítat.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + p_r}}$$



získáme pro  $K$  vztah:

$$K_p = \frac{(p_{\text{HI}})^2}{(p_{\text{H}_2})_r (p_{\text{I}_2})_r} = \frac{(2\alpha)^2}{(1 - \alpha)^2}$$

# VLIV REAKČNÍCH PODMÍNEK NA STUPEŇ KONVERZE

V chemické praxi je často žádoucí, aby konverze zvolené klíčové složky byla co největší, tj. aby se co *největší její množství využilo pro danou chemickou reakci*.

Hledáme proto faktory, které stupeň konverze ovlivňují.

Stupeň konverze závisí jednak na hodnotě rovnovážné konstanty, jednak na výchozích koncentracích všech složek.

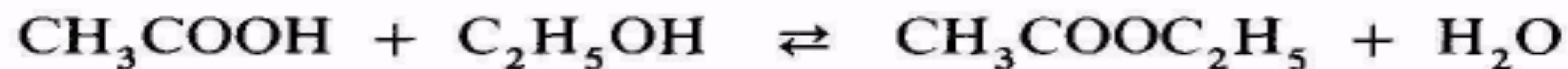
Obecně lze říci, že *stupeň konverze lze ovlivnit změnou koncentrace, teploty, popř. tlaku*.

Vliv reakčních podmínek na stupeň konverze je v souladu s obecným **principem akce a reakce**, který formulovali *Le Chatelier, Braun a van't Hoff* (1884 až 1888):

*Porušení rovnováhy vnějším zásahem (akcí) vyvolá děj (reakci) směřující ke zrušení účinku tohoto vnějšího zásahu.*

### *Ovlivnění změnou koncentrace:*

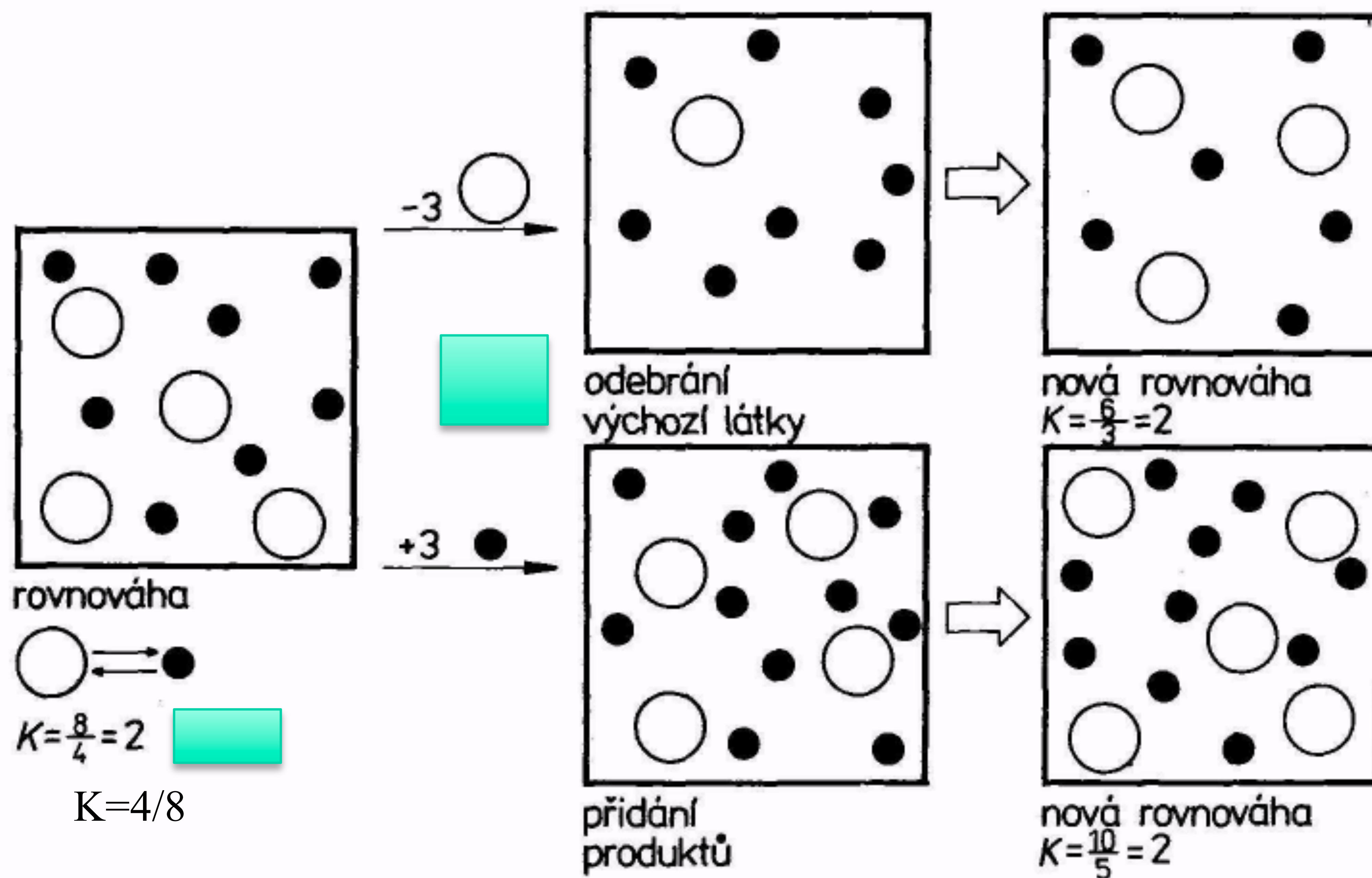
Mějme směs kyseliny octové a ethanolu, která reaguje za vzniku octanu ethylnatého a vody:



tak dlouho, až se ustaví rovnováha charakterizovaná rovnovážnými koncentracemi složek.

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_{\text{rovn}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{rovn}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{rovn}} [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{rovn}}}$$

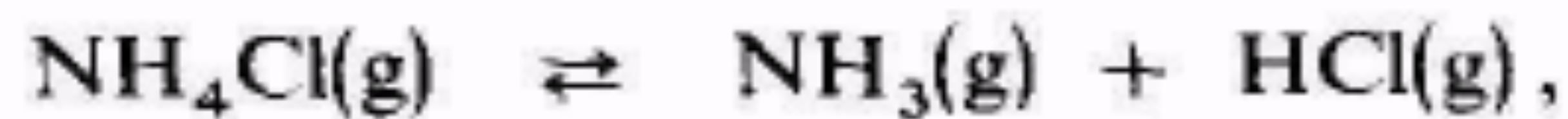
Stupeň konverze kyseliny octové, a tím i výtěžek octanu ethylnatého, lze zvýšit tak, že vznikající octan v průběhu ustavování rovnováhy oddestilováváme.



## Vliv tlaku:

Vliv tlaku se projeví u reakcí v plynné fázi, u kterých je molové číslo reakce  $\Delta r \neq 0$ .

Tepelná disociace plynného chloridu amonného

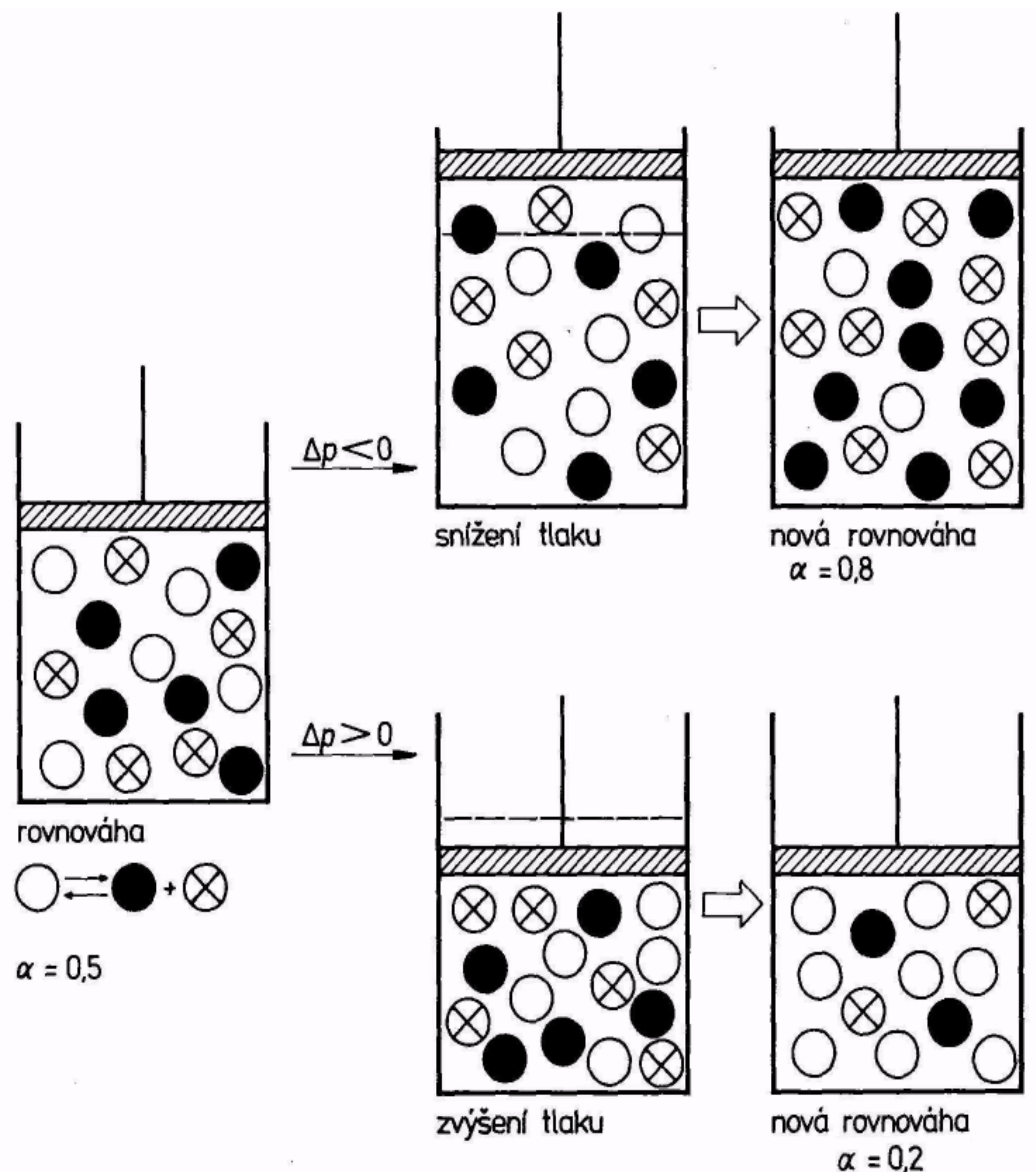


je charakterizována rovnovážnou konstantou:

$$K_p = p_r \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

(klesne-li tlak  $p_r$ , musí vzrůst  $\alpha$ , aby  $K_p$  zůstala konst. a naopak)

*U reakcí, při kterých se látkové množství plynných složek nemění, nelze tlakem stupeň konverze ovlivnit.*



## ***Vliv teploty:***

Jiný způsob měnění rovnovážného složení je dán změnou teploty systému. ***Změnou teploty se mění hodnoty rovnovážných konstant  $K_c$ , resp.  $K_p$ .***

Vliv teploty je dán závislostí rovnovážné konstanty na teplotě.

Lze ji odvodit z van't Hoffovy reakční izotermy: 
$$-\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln K_p$$

Zderivováním podle teploty dostaneme pro reakce probíhající za konstantního tlaku rovnici zvanou **van't Hoffova reakční izobara:** 
$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Pro reakce probíhající při konstantním objemu platí rovnice zvaná **van't Hoffova reakční izochora:** 
$$\left(\frac{\partial \ln K_v}{\partial T}\right)_v = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$

U endotermických reakcí ( $\Delta H > 0$ ) se hodnota  **$K$**  s teplotou ***zvětšuje***, u exotermických ( $\Delta H < 0$ ) naopak ***klesá***.

***Zahřátí reakční směsi*** tedy vyvolává další průběh reakce v tom směru, v němž ***má endotermický charakter*** (dodání tepla zvenku vyvolá změnu směřující k pohlcení tohoto tepla - snaha o ustavení původní teploty).

***Ochlazení směsi podpoří reakci ve směru exotermického charakteru*** (snaha o nahrazení odebraného tepla).

Uplatnění principu akce a reakce při **ovlivňování stupně konverze** lze tedy shrnout do tohoto přehledu:

akce	vyvolá	reakci vedoucí ke změně rovnovážného složení ve směru
přidání výchozí látky		produktů
odebrání produktu		produktů
snížení tlaku		většího počtu částic
zvýšení tlaku		menšího počtu částic
snížení teploty		exotermického průběhu
zvýšení teploty		endotermického průběhu

### ***Ovlivnění chemické rovnováhy katalyzátorem.***

Experimentálně bylo zjištěno, že *přídavek katalyzátoru k systému nemá vliv na rovnovážné složení směsi.*

Katalyzátorem se zvětší rychlost jak přímé, tak i zpětné reakce, a to tak, že jejich poměr zůstane zachován. *Katalyzátor tedy urychlí **ustavení chemické rovnováhy***, ale neovlivní hodnotu rovnovážné konstanty, a tedy ani rovnovážné složení směsi.