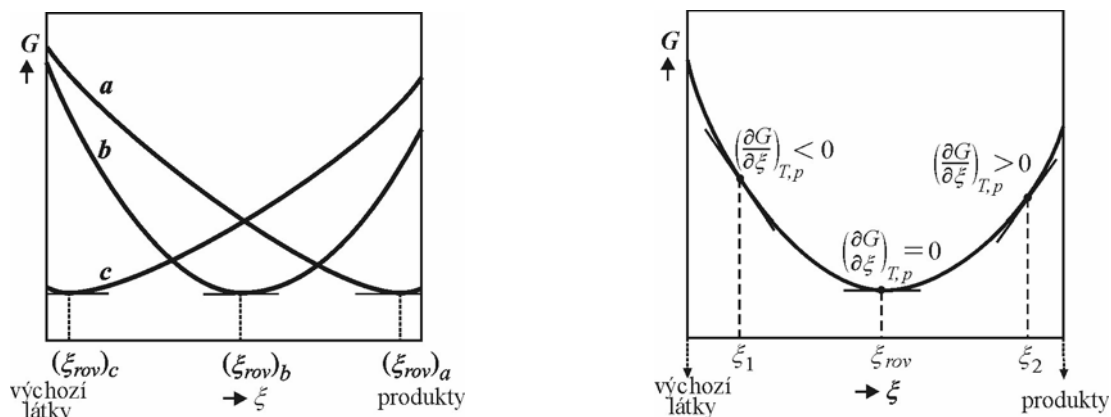


Chemické rovnováhy



$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad [T, p]$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \sum \ln a_{i, \text{mimo rovnováhu}}^{v_i}$$

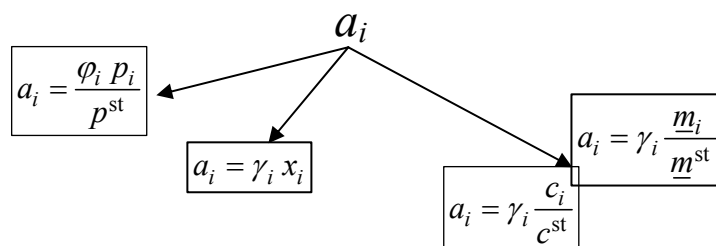
$$\Delta_r G^\ominus = -RT \sum \ln a_{i, v}^{v_i} \text{ rovnováže} = -RT \ln K \quad (\Delta_r F^\ominus = -RT \ln K)$$

$$K = K(T): \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \quad \left(\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U^\ominus}{RT^2} \right)$$

integrace pro $\Delta_r H^\ominus = \text{konst}$, $\Delta_r H^\ominus = a + bT$, $\Delta_r H^\ominus = a + bT + cT^2$

$$K = K(p): \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_r V^\ominus}{RT}$$

Rovnovážná konstanta z experimentálních dat:



stupeň přeměny	rozsah reakce
$\alpha = \frac{n_{K0} - n_K}{n_{K0}}$, $n_K = n_{K0} - \alpha \cdot n_{K0}$	$d\xi = \frac{dn_i}{v_i}$, $n_i = n_{i0} + v_i \cdot \xi$
intenzivní veličina bezrozměrná veličina hodnota vždy od nuly do jedné nutno určit klíčovou složku	extenzivní veličina veličina s rozměrem mol hodnota nezáporná (velikost závisí na nástřiku) není třeba určit klíčovou složku

Rovnovážná konstanta z termochemických dat

Planckova formulace třetí věty termodynamické v zásadě vyřešila problém výpočtu rovnovážné konstanty chemické reakce bez přímého měření složení rovnovážné směsi. Tyto výpočty lze provádět různými způsoby, ale jejich podstata je vždy stejná; vždy vycházejí ze vztahu:

$$\ln K_a(T) = - \frac{\Delta_r G^\ominus(T)}{RT}$$

Hodnoty $\Delta_r G^\ominus$ je možno vypočítat z termodynamických dat, které se tabelují nejruznějšími způsoby:

- Z definiční rovnice pro standardní reakční Gibbsovu energii:

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

kde $\Delta_r H^\ominus$ je standardní reakční entalpie:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_i \nu_i (\Delta_{sl} H^\ominus)_i, \text{ popř. } \Delta_r H^\ominus = - \sum_i \nu_i (\Delta_{spal} H^\ominus)_i$$

a $\Delta_r S^\ominus$ standardní reakční entropie: $\Delta_r S^\ominus = \sum_i \nu_i S_{mi}^\ominus$.

Slučovací či spalné entalpie i absolutní entropie bývají tabelovány při teplotě 298,15 K. Přepočít na jiné teploty - pomocí teplotních závislostí tepelných kapacit reagujících látek.

- Z tabelovaných hodnot standardních reakčních Gibbsových energií pro slučovací reakce, obdobně jako standardní slučovací tepla (opět při teplotě 298,15 K):

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i (\Delta_{sl} G^\ominus)_i$$

$\Delta_{sl} G^\ominus$ - standardní změna Gibbsovy energie při vzniku jednoho molu sloučeniny z prvků ve standardních stavech a podle definiční rovnice pro G platí:

$$\Delta_{sl} G^\ominus = \Delta_{sl} H^\ominus - T \cdot \Delta_{sl} S^\ominus$$

Přepočít na jiné teploty - pomocí tabelovaných závislostí tepelných kapacit na teplotě.

- Z tabelovaných hodnot logaritmů rovnovážných slučovacích konstant při zaokrouhlených hodnotách teploty.

$$\ln K_a = \sum_i \nu_i \ln (K_{sl})_i$$

K_{sl} - rovnovážná konstanta reakce, při níž vzniká 1 mol sloučeniny z prvků. $\Delta_{sl} G^\ominus$ prvků ve standardních stavech je rovna nule, takže slučovací konstanta prvků v jejich standardních stavech při libovolné teplotě je vždy rovna jedné.

Při výpočtech rovnovážné konstanty je vždy nutno uvážit standardní stavy, pro které jsou termodynamická data uvedena a v některých případech je třeba slučovací Gibbsovu energii přepočítat. Při reakcích ve vodných roztocích se většinou volí standardní stav složka v ideálním roztoku o jednotkové koncentraci. Na základě třetí věty termodynamické je možno získat slučovací Gibbsovu energii látek v krystalickém stavu, $\Delta_{sl} G^\ominus$ (s). Pro výpočet rovnovážné konstanty reakcí probíhající v roztocích je však třeba znát $\Delta_{sl} G^\ominus$ (aq).

Změna Gibbsovy energie při přechodu jednoho molu látky z ideálního krystalického stavu do stavu látky rozpuštěné v ideálním roztoku o jednotkové koncentraci (1 mol kg^{-1} nebo 1 mol dm^{-3}),

$$\Delta G (s \rightarrow aq) = \Delta_{sl} G^\ominus (aq) - \Delta_{sl} G^\ominus (s)$$

může být vyjádřena jako součet změn Gibbsových energií dvou kroků:

1. Rozpuštění krystalů ve vodě na nasycený roztok. Protože v nasyceném roztoku je rovnováha mezi nerozpuštěnými krystaly a roztokem, je pro tento děj $\Delta G_1 = 0$.
2. Zředění nasyceného roztoku (aktivita $a_{nas} = \gamma_{nas} \cdot \underline{m}_{nas}$) na standardní roztok o $a = 1$

$$\Delta G_2 = RT \ln \frac{1}{a_{nas}} = -RT \ln (\gamma_{nas} \cdot \underline{m}_{nas})$$

a
$$\Delta_{sl} G^\ominus (aq) = \Delta_{sl} G^\ominus (s) + \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta_{sl} G^\ominus (s) - RT \ln (\gamma_{nas} \cdot \underline{m}_{nas})$$

Biochemický standardní stav

Mnohých reakcí probíhajících v živých organismech se zúčastňují ionty H^+ . $\Delta_r G^\ominus$ takových reakcí odpovídá standardnímu stavu, v němž jsou aktivity všech složek jednotkové, tedy i $a_{H^+} = 1$, tj. $pH = 0$. To je ovšem velmi vzdáleno fyziologické hodnotě pH , která je přibližně rovna sedmi. Proto byl konvencí zaveden pro biochemické reakce jako standardní stav pro vodíkové ionty $c_{H^+}^{st} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $pH \approx 7$

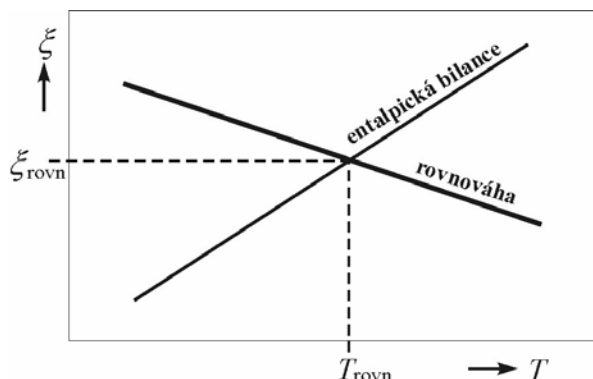
Neizotermní průběh reakce:

- Entalpická bilance

$$Q = Q(T, \xi) \Rightarrow [\xi = \xi(T)]_{\text{bilance}}$$

- Rovnováha:

$$\left. \begin{aligned} K &= K(\xi) \\ \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \end{aligned} \right\} \Rightarrow [\xi = \xi(T)]_{\text{rovnováha}}$$



Simultánní reakce:

(1) $A = B + C$ v plynné fázi (rozsah ξ_1)

$$K_1 = \frac{\xi_1^2}{(n_{A0} - \xi_1 - \xi_2)} \cdot \frac{p / p^{st}}{(n_{A0} + \xi_1 + \xi_2)}$$

v roztoku: $x_1 = \xi_1 / V$

$$K_1 = \frac{x_1^2}{(c_{A0} - x_1 - x_2)} \cdot \frac{1}{(c_{A0} + x_1 + x_2)} \cdot \frac{1}{c^{st}}$$

(2) $A = R + S$ v plynné fázi (rozsah ξ_2)

$$K_2 = \frac{\xi_2^2}{(n_{A0} - \xi_1 - \xi_2)} \cdot \frac{p / p^{st}}{(n_{A0} + \xi_1 + \xi_2)}$$

v roztoku: $x_2 = \xi_2 / V$

$$K_2 = \frac{x_2^2}{(c_{A0} - x_1 - x_2)} \cdot \frac{1}{(c_{A0} + x_1 + x_2)} \cdot \frac{1}{c^{st}}$$

Rovnováhy v roztocích elektrolytů

$$K_{v_K} A_{v_A} = v_K K^{z_K} + v_A A^{z_A}$$

Podmínka elektroneutality roztoku: $v_K \cdot z_K = v_A \cdot z_A$

$$\frac{c \cdot v_K}{c_K} \cdot z_K = \frac{c \cdot v_A}{c_A} \cdot z_A$$

$$G = \underbrace{n_1 \cdot \mu_1}_{\text{rozpuštědlo}} + \underbrace{n_2 \cdot \mu_2}_{\text{rozpuštěný } K_{v_K} A_{v_A}} = n_1 \cdot \mu_1 + n_2 \cdot (v_K \cdot \mu_K + v_A \cdot \mu_A)$$

Střední chemický potenciál elektrolytu:

$$\mu_{2\pm} = \frac{v_K \cdot \mu_K + v_A \cdot \mu_A}{v_K + v_A}$$

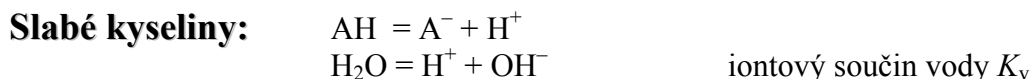
Střední iontová aktivita:

$$a_{2\pm} = (a_K^{v_K} \cdot a_A^{v_A})^{1/(v_K + v_A)}$$

Střední aktivitní koeficient:

$$\gamma_{2\pm} = (\gamma_K^{v_K} \cdot \gamma_A^{v_A})^{1/(v_K + v_A)}$$

pH roztoků slabých kyselin a zásad a jejich solí



Slabé zásady:

Disociační konstanta zásady (ve starších tabulkách, v *Tabulce XI ve Sbírce příkladů z FCH II*)



Disociační konstanta kyseliny konjugované k uvažované zásadě – konstanta kyselosti BH^+



Disociace vody:



Vztah mezi rovnovážnými konstantami: $K_B \cdot K_{BH^+} = K_v$

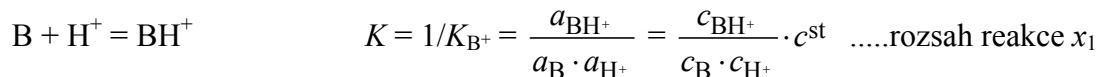
Hodnoty disociačních konstant některých slabých zásad a konstant kyselosti konjugovaných kyselin $t = 25^\circ C$ (standardní stav $c^{st} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)

zásada B	K_B	konjugovaná kyselina BH^+	K_{BH^+}
piperidin $C_5H_{10}NH$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$C_5H_{10}NH_2^+$	$7,52 \cdot 10^{-12}$
methylamin CH_3NH_2	$4,58 \cdot 10^{-4}$	$CH_3NH_3^+$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
ethylamin $C_2H_5NH_2$	$4,58 \cdot 10^{-4}$	$C_2H_5NH_3^+$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
propylamin $C_3H_7NH_2$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$C_3H_7NH_3^+$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
amoniak NH_3	$1,80 \cdot 10^{-5}$	NH_4^+	$5,56 \cdot 10^{-10}$
pyridin C_5H_5NH	$1,71 \cdot 10^{-9}$	$C_5H_5NH_2^+$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
anilin $C_6H_5NH_2$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$C_6H_5NH_3^+$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
difenylamin $(C_6H_5)_2NH$	$6,90 \cdot 10^{-14}$	$(C_6H_5)_2NH_2^+$	0,146

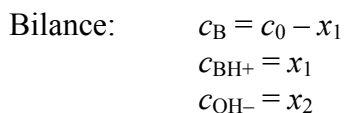
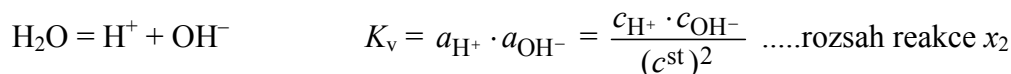
Roztok slabé zásady:

Uvažujeme dvě simultánní reakce:

- zásada B přijme proton



- disociace vody



$c_{H^+} = x_2 - x_1$, $c_{H^+} = \frac{K_v}{c_{OH^-}} = \frac{K_v}{x_2}$

$\frac{1}{K_{B^+}} = \frac{x_1}{(c_0 - x_1)(x_2 - x_1)}$

$K_v = (x_2 - x_1) \cdot x_2$

$\frac{K_v}{K_{B^+}} = \frac{x_1 \cdot x_2}{(c_0 - x_1)} \Rightarrow x_1 \cong x_2 = c_{OH^-}$ (v roztocích zásad c_{H^+} velmi malé)

$pH = -\log K_v - pOH$

Např.:



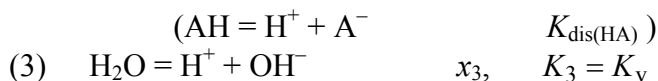
- zásada NH_3 přijme proton
 $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+ \quad K = 1/K_{(\text{NH}_4^+)}$
- disociace vody
 $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_v$



Sůl slabé kyseliny a slabé zásady BA je v roztoku úplně disociována:



které dále reagují s vodou podle reakcí



Bilance: c_0 – počáteční koncentrace BA, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

$$c_{\text{A}^-} = c_0 - x_2$$

$$c_{\text{B}^+} = c_0 - x_1$$

$$c_{\text{HA}} = x_2$$

$$c_{\text{BOH}} = x_1$$

$$c_{\text{H}^+} = x_1 + x_3 \quad (-\log(x_1 + x_3) = \text{pH} - \text{ideální roztok})$$

$$c_{\text{OH}^-} = x_2 + x_3$$

$$K_1 = K_{\text{ac}}(\text{BOH}) = \frac{c_{\text{BOH}} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{B}^+}} = \frac{x_1 \cdot (x_1 + x_3)}{c_0 - x_1}$$

$$K_2 = \frac{K_v}{K_{\text{dis}}(\text{HA})} = \frac{c_{\text{AH}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{A}^-}} = \frac{x_2 \cdot (x_2 + x_3)}{c_0 - x_2}$$

$$K_3 = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = (x_1 + x_3) \cdot (x_2 + x_3)$$

Rovnováhy v roztocích málo rozpustných solí

- v čisté vodě
- vliv přítomnosti solí
 - ♣ se stejnými ionty, např.
 - ☞ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) = 3 \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$
 - $\text{Na}_3\text{PO}_4 = 3 \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$
 - ☞ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) = 3 \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$
 - $\text{BaCl}_2 = \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$
 - ♣ s jinými ionty, např.
 - ☞ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) = 3 \text{Ba}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{PO}_4^{3-} (\text{aq})$
 - $\text{NaCl} = \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$

Debyeova-Hückelova teorie silných elektrolytů

Elektroneutrální částice – van der Waalsovy síly: $F \sim \frac{1}{r^4}$ až $\frac{1}{r^7}$

Nabitě částice – elektrostatické coulombovské síly: $F \sim \frac{1}{r^2}$

Předpoklady:

- Ionty jsou hmotné body, nesou určitý náboj
- Uvažuje se pouze elektrostatické silové působení, jiné interakce se zanedbávají
- Kolem každého iontu se vytváří kulovitá „iontová atmosféra“, která obsahuje více iontů opačného náboje, než iontů, které mají náboj shodného znaménka s centrálním iontem. Poloměr této iontové atmosféry je tím menší čím menší s náboj centrálního iontu a čím větší je koncentrace elektrolytu.
- Voda jako rozpouštědlo je považována za spojité prostředí

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}$$

$$A = \frac{e^3 \cdot N_A^2 \cdot \sqrt{2\rho_1}}{8\pi(\epsilon RT)^{3/2}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (m_i \cdot z_i^2)$$

pro $I < 0,001 \text{ mol kg}^{-1}$:

$$\ln \gamma_{\pm} = -z_K \cdot z_A \cdot A \cdot \sqrt{I}$$

ve zředěných roztocích $m_i = c_i$

pro $I < 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot \sqrt{I}}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{z_K \cdot z_A \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + a \cdot \sqrt{I}}$$

($a = 1 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$)

(ion již není uvažován jako hmotný bod, ale jako koule o určitém poloměru, na jejímž povrchu je náboj iontu) rozprostřen