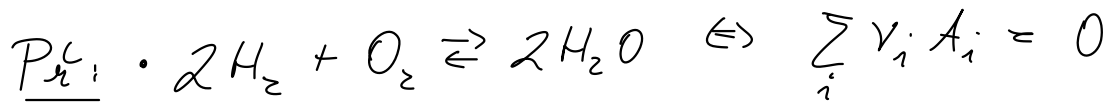


CHEMICKÉ REAKCE V TD, PLYNECH

- fázová rovnováha je rovnováha mezi systémy při změně částic
- popis je formálně stejný jako popis chem. reakcí



$$A_1 = H_2, \quad \nu_1 = 2$$

$$A_2 = O_2, \quad \nu_2 = 1$$

$$A_3 = H_2O, \quad \nu_3 = -2$$

ν_i ... stoichiometrické koeficienty

$$\cdot T, p = \text{konst} \Rightarrow G = \sum_i \mu_i(T, p, N_1, N_2, N_3) N_i$$

$$\cdot [\Delta G]_{T, p} > 0 \Rightarrow \sum_i \mu_i \delta N_i = 0$$

• změna hmoty pouze chemickou reakcí

$$\Rightarrow dN_i = \nu_i d\xi \quad \xi - \text{reakční souřadnice}$$

$$\Rightarrow \left(\sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi = 0 \Rightarrow$$

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \text{ je podm. rovnováhy}$$

• mimo rovnováhu:

$\sum_i \mu_i \nu_i \neq 0$... chemická afinita, určuje samovolný směr reakce směrem k rovnováze

• q různých chem. reakcí zároveň:

$$\sum_i \mu_i \nu_i^{(r)} = 0 \quad r = 1, \dots, q \Rightarrow q \text{ nezávislých reakčních souřadnic } \xi^{(r)}$$

- spolu s vazbami na celk. počet atomů (N_H, N_O)

dostáváme správný počet rovnic včetně rovnováh $N_i^{eq} (i=1, \dots, k)$

• stupen' reakce

$\rightarrow N_j = N_j^{(0)} + \nu_j \Delta \xi \geq 0 \Rightarrow$ omezuje max. hodnotu $\xi^{\max} > 0$
a min. $\xi^{\min} < 0$ (reaktanty se mohou vyčerpat)

$$\epsilon = \frac{\Delta \xi - \xi^{\min}}{\xi^{\max} - \xi^{\min}}$$

\rightarrow rovnováha nastává pro $dG = 0$ nebo $\epsilon = 0/1$

• teplo uvolněné během reakce:

$$H = G + TS \Rightarrow dH = \left(\frac{dG}{d\xi}\right) d\xi - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} d\xi$$

$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \sum \mu_i \nu_i \Rightarrow$ v rovnováze (nedojde-li k vyčerpání reakce) platí

$$\frac{dH}{d\xi} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum \mu_i \nu_i\right)_{P, N_i}$$

\Rightarrow teplo reakce souvisí se závislostí rovnovážných koncentrací na teplotě

Ideální plyn a zákon působících tlaků

$$\mu_i(T, P, N_1, \dots, N_u) = \mu_i(T, P) = \mu_i(T, P_0) + RT \log \frac{P_i}{P_0}$$

$$P_i = \frac{N_i k_B T}{V} \quad \& \quad N_i = N x_i$$

$$\Rightarrow \mu_i(T, P) = \mu_i(T, P_0) + RT \log \frac{N k_B T}{V P_0} x_i$$

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T, P_0) + RT \log \frac{P}{P_0} + RT \log x_i \quad (+)$$

\leftarrow celk. tlak

$$\Rightarrow \mu_i(T, p) = \mu_i^0(T, p) + RT \log x_i$$

↑ chem. potenciál čiste složky při stejné celk. tlaku

$$\Rightarrow \Delta \mu_i(T, p) = \mu_i(T, p) - \mu_i^0(T, p) < 0$$

• podmínka chem. rovnováhy v id. plynu

$$0 = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i \mu_i^0(T, p) + RT \sum \log x_i^{\nu_i}$$

$$\Rightarrow \prod_i x_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\sum \nu_i \mu_i^0(T, p)}{RT}\right) \equiv K^*(T, p)$$

↑ závislost rovnor. mol. poměru na T, p
↑ konstanta rovnováhy

1, p_0 - referenční (atm.) tlak:

$$(+)\Rightarrow \mu_i^0(T, p) = \mu_i^0(T, p_0) + RT \log \frac{p}{p_0}$$

$$\Rightarrow K^*(T, p) = K^*(T) \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\sum \nu_i}$$

$$p_i = x_i p \Rightarrow \prod_i p_i^{\nu_i} = K^*(T) p_0^{\sum \nu_i}$$

2, Guldbergův - Waagův zákon

- pro ideální plyn je $x_i \sim c_i$

$$x_i = \frac{N_i}{N} \dots \text{mol. podíl}$$

$$c_i = \frac{N_i}{V} \dots \text{mol. koncentrace}$$

$$\Rightarrow \prod_i c_i^{\nu_i} = K(T, p)$$

↑ další (obvyklejší) konstanta rovnováhy

Pr: • rovnováha zředěných elektrolytů

NaCl ve vodě

• $N_0 \equiv N_{H_2O}$ & $N \equiv N_{NaCl}$: pro $N \ll N_0$ můžeme

elektrolyt považovat za id. roztok (*)

• disociace: $Na^+ + Cl^- \rightleftharpoons NaCl$

$x = \frac{N}{N_0}$... konc. elektrolytu

$x_{\pm} = \frac{m}{N_0}$... konc. Na^+ resp. Cl^- $v_{\pm} = 1$

$x_0 = \frac{N-m}{N_0}$... konc. NaCl $v = -1$

$$x \sim c \Rightarrow \frac{c_+ c_-}{c_0} = K(T, p) \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \text{stupně} \\ \text{disociace } \epsilon \end{array} \right/ \Rightarrow \boxed{\frac{\epsilon^2}{1-\epsilon} c = K(T, p)}$$

Ostwaldův zákon

\Rightarrow pro konst. T, p zůdme závislost
stupně disociace na koncentraci

(*) Ideální roztok: směs plynů, kapalin (i pevných látek),
které vykazují (jako id. plyn)

i, malý "směšovací objem" $\Delta v = v - v_0 \stackrel{<}{=} 0$ mol. objem čisté látky za stejných T, p
↑ mol. objem ve směsi

ii, malý "směš. entalpii" $\Delta h = h - h_0 = 0$

iii, směš. entropie je $\Delta s = -RT \sum x_i \log x_i$

• ostatní už dává: $\Delta g = \Delta h - T\Delta s$, $\Delta f = \Delta h - T\Delta s - p\Delta v$