CHEMICKÉ REAKCIE

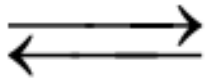
- Chemické reakcie sú chemické deje, pri ktorých vznikajú nové látky, pričom sa mení zloženie a štruktúra častíc reagujúcich látok.
- Chemická rovnica je stručný zápis chemickej reakcie vyjadrený pomocou chemických symbolov – chemických vzorcov látok s príslušnými koeficientami a znamienka oddeľujúceho reaktanty a produkty reakcie

reaktanty | **produkty**

$$2\ KMnO_4(s) + 16\ HCl(aq) \longrightarrow 5\ Cl_2(g) + 2\ MnCl_2(aq) + 2\ KCl(aq) + 8\ H_2O(l)$$

skupenské stavy
solidus (s)
liquidus (l)
gaseus (g)
aqueus (aq)
solvent (solv)

alebo



alebo

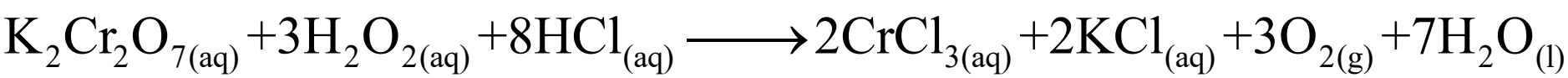
=

stechiometrické koeficienty

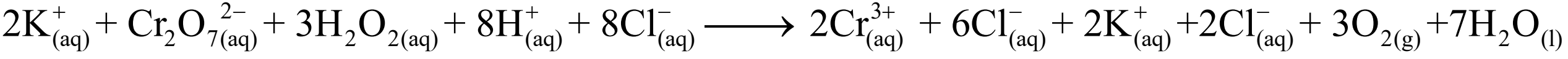
Samoštúdium ***Šima a kol. Anorganická chémia kapitoly 7.1-7.2***

ZÁPIS CHEMICKEJ ROVNICE

- **stavový zápis chemickej reakcie**

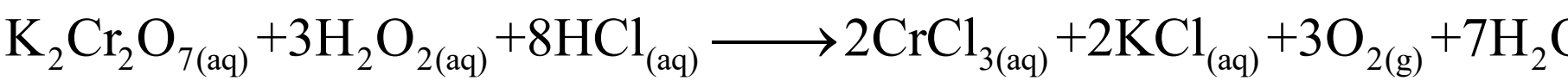


- **úplný iónový (časticový) zápis chemickej reakcie**

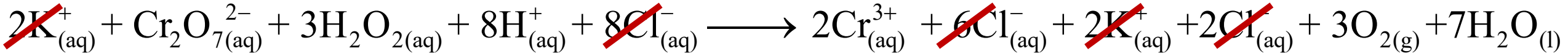


ZÁPIS CHEMICKEJ ROVNICE

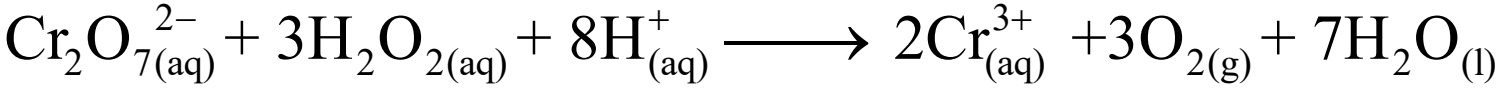
- **stavový zápis chemickej reakcie**



- **úplný iónový (časticový) zápis chemickej reakcie**



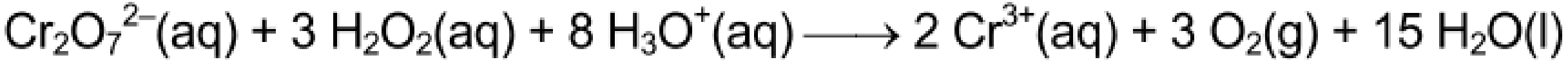
- **skrátený iónový (časticový) zápis chemickej reakcie**



PODMIENKY PRE ZÁPIS CHEMICKÝCH REAKCIÍ

1. Podmienka zachovania počtu atómov toho istého prvku
2. Podmienka zachovania náboja
3. Podmienka zachovania počtu prenášaných elektrónov – týka sa redoxných reakcií

Príklad



1. 2 atómy Cr sú na ľavej aj na pravej strane (podobne aj ostatné atómy)
2. náboj ľavej strany (-2+8) sa rovná náboju pravej strany (2x(+3))
3. 2 atómy Cr^{IV} prijímajú 6 elektrónov a redukujú sa na 2 atómy Cr^{III}
   6 atómov O^{I} odovzdáva 6 elektrónov a oxiduje sa na O^{II}

KLASIFIKÁCIA CHEMICKÝCH REAKCIÍ

A. Podľa zoskupovania atómov, resp. skupín atómov

1.Zlučovanie (syntéza): dve alebo viac látok sa kombinuje za vzniku zložitejšej látky

$$N_2(g) + 3\ F_2(g) \longrightarrow 2\ NF_3(g)$$

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

$$Cl_2(g) + 2\ FeCl_2(aq) \longrightarrow 2\ FeCl_3(aq)$$

2.Rozklad: zlúčenina sa rozkladá na jednoduchšie látky

$$2\ AgBr(s) \xrightarrow{h\nu} 2\ Ag(s) + Br_2(l)$$

$$2\ KClO_3(s) \xrightarrow{\Delta T} 2\ KCl(s) + 3\ O_2(g)$$

$$2\ NaHCO_3(s) \xrightarrow{\Delta T} Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

3.Substitúcia (nahradzovanie): prvok nahrádza rôzne prvky za vzniku novej zlúčeniny a uvoľnenia náhradného prvku

$$Cu(s) + 2\ AgNO_3(aq) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(aq) + 2\ Ag(s)$$

$$Zn(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

$$Cl_2(g) + 2\ NaI(aq) \longrightarrow 2\ NaCl(aq) + I_2(s)$$

4. Podvojná zámena (metatéza): dve zlúčeniny si vymieňajú ióny alebo atómy za vzniku nových zlúčenin.

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow NaNO_3(aq) + AgCl(s)$$

$$Na_2S(aq) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow 2\ NaCl(aq) + H_2S(g)$$

$$H_2SO_4(aq) + 2\ KOH(aq) \longrightarrow K_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$

KLASIFIKÁCIA CHEMICKÝCH REAKCIÍ

B. Z hľadiska skupenského stavu látok v chemickej reakcii

1.Homogénne reakcie: reaktanty aj produkty sú v rovnakej fáze



$$H_2SO_4(aq) + 2\ KOH(aq) \longrightarrow K_2SO_4(aq) + 2\ H_2O(l)$$



$$N_2(g) + 3\ F_2(g) \longrightarrow 2\ NF_3(g)$$

2.Heterogénne reakcie: reaktanty a produkty sú v takých skupenských stavoch, že nemôžu vytvoriť jednu fázu.



$$2\ NaHCO_3(s) \xrightarrow{\Delta T} Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

C. Z hľadiska chemickej podstaty reaktantov a produktov

1. Acidobázické reakcie
2. Redoxné reakcie
3. Vylučovacie reakcie
4. Komplexotvorné reakcie

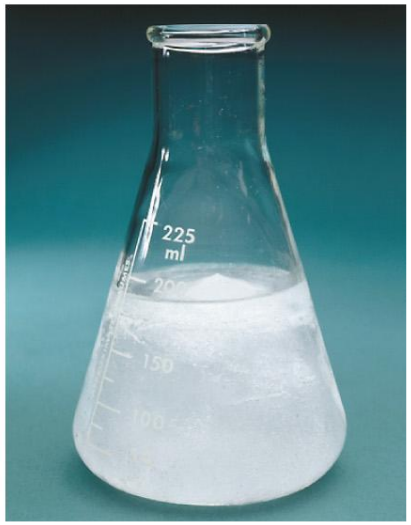
TERMODYNAMIKA

ZÁKLADNÉ POJMY: Definícia

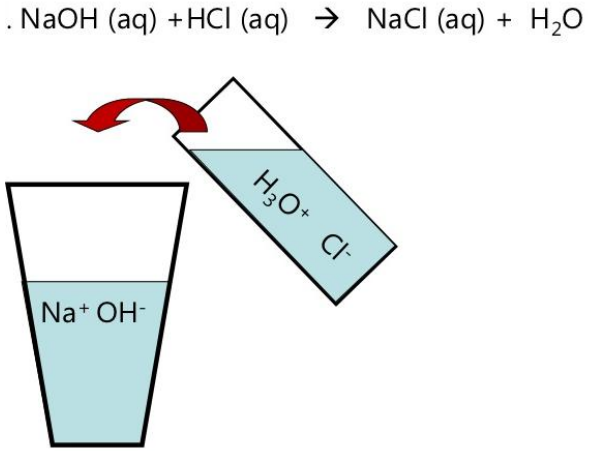
Termodynamika je vedný odbor študujúci vzájomné premeny energie fyzikálnych a chemických procesov ako aj zákonitosti, ktorými sa tieto premeny riadia.



Horenie sviečky
- teplo sa uvoľňuje



Rozpúšťanie $NaCH_3COO.3H_2O$ vo vode
- teplo sa spotrebúva



Neutralizačná reakcia
- teplo sa uvoľňuje



Var kvapaliny
- teplo sa teplo sa spotrebúva

ZÁKLADNÉ POJMY: Delenie fyzikálnych veličín

A. **na extenzitné a intenzitné.** Extenzitné závisia na množstve látky, napr. látkové množstvo *n*, hmotnosť *m*, objem *V*, vnútorná energia *U*, entalpia *H*, entropia *S*, Gibbsová energia *G*... . Intenzitné veličiny nezávisia na množstve látky, napr. molová hmotnosť M_w, hustota ρ, merný objem V_m, koncentrácia *c*, hmotnostný zlomok *w*, molová vnútorná energia U_m, molová entalpia H_m, molová entropia S_m, molová Gibbsová energia G_m... .

$$U_m = \frac{U}{n} \quad [\text{J/mol}]$$

extenzitná

intenzitná

extenzitná

ZÁKLADNÉ POJMY: Delenie fyzikálnych veličín

B. **na stavové a procesové.** Stavové veličiny závisia iba od konečného a začiatočného stavu sústavy a nezávisia od spôsobu akým sa sústava dostala zo začiatočného do konečného stavu. Procesové veličiny závisia na spôsobe vykonania zmeny sústavy počas ktorého sa dostala zo začiatočného do konečného stavu. Stavové veličiny; sú napríklad vnútorná energia *U*, entalpia *H*, *entropia S*, Gibbsová energia *G*... . Procesové veličiny sú *teplo q* a *práca w*.

Zmena termodynamickej stavovej veličiny $\Delta X = X_k - X_z$ (kde $X = U, H, S, G, \ldots$)

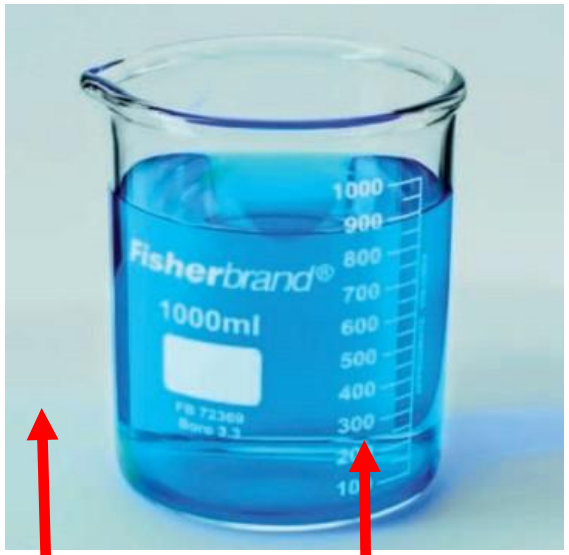
X_z – začiatočná hodnota

X_k – konečná hodnota

Teplota je stavová veličina. V termodynamike sa výlučne používa termodynamická teplota T [K] = t [°C] + 273,15

ZÁKLADNÉ POJMY: Sústava a okolie

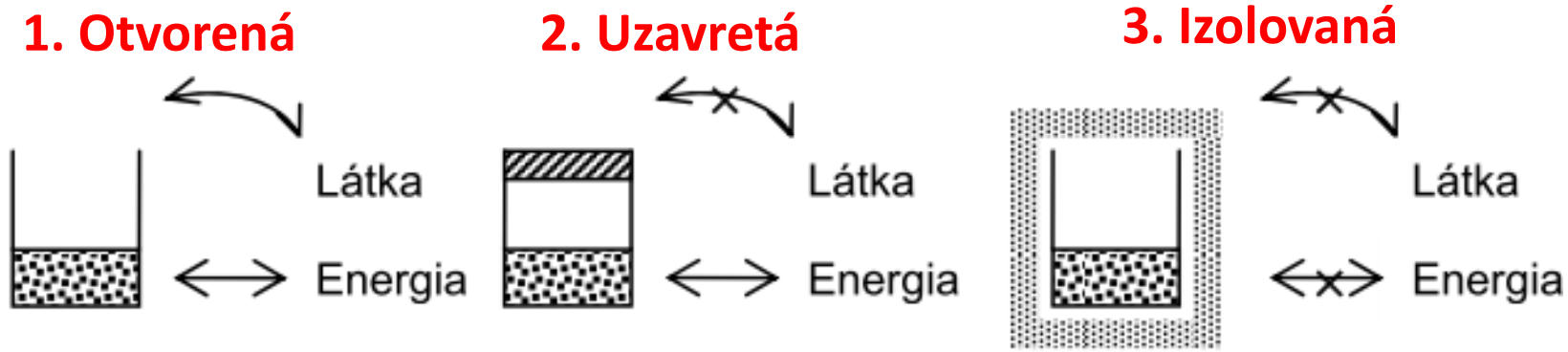
Príklad:
kadička s vodným roztokom $CuSO_4$



Sústava:
časť študovaného systému

Okolie:
ostatný priestor mimo našej sústavy

Typy sústav



Sústava si s okolím môže vymieňať energiu *E* [J] pomocou:

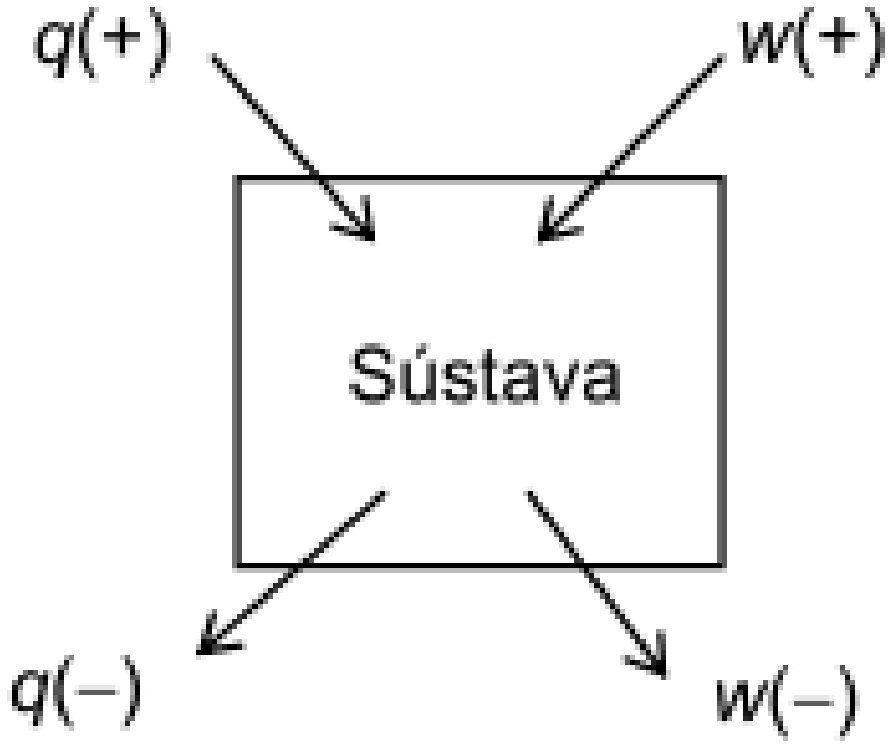
a) **tepla *q*** [J] – forma prenosu energie neusmerneným pohybom častíc sústavy v dôsledku teplotného rozdielu medzi sústavou a okolím.

b) **práce *w*** [J] – forma prenosu energie usmerneným pohybom častíc

druhy práce: i) objemová $w = -p\Delta V$; ii) neobjemová, teda užitočná: napr. mechanická, elektrická, magnetická...

ZÁKLADNÉ POJMY: Sústava a okolie

Konvencia znamienok pri vymieňaní energie sústavy s okolím



TERMODYNAMIKA CHEMICKÝCH REAKCIÍ

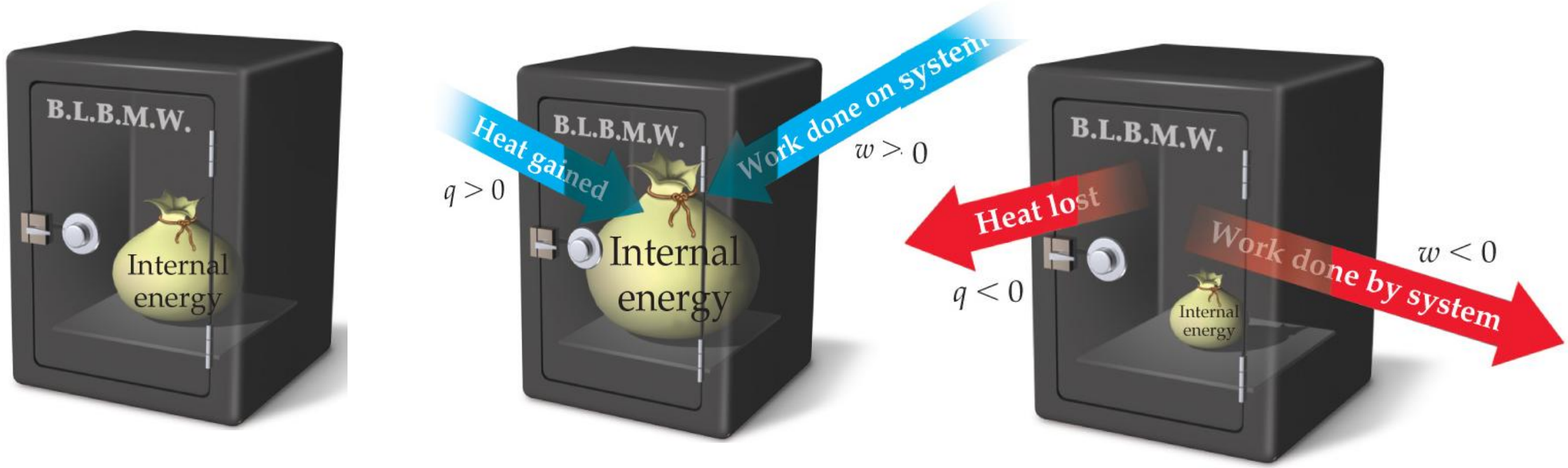
Vnútorná energia *U* [J]: extenzitná a stavová veličina, ktorá predstavuje súčet kinetickej a potenciálnej energie všetkých častíc tvoriacich sústavu pri daných podmienkach (*T*, *p*, *V* sústavy). Vieme merať (a počítať) rozdiel konečnej a začiatočnej hodnoty:

$$\Delta U = U_k - U_z = q + w$$

Vnútorná energia sústavy sa môže meniť výmenou energie s okolím dvojakým spôsobom – vo forme tepla a vo forme práce.

ΔU>0

ΔU<0



- energia sústave dodaná z okolia vo forme tepla a práce má kladnú hodnotu (+) a energia sústavou uvoľnená do okolia vo forme tepla alebo práce má hodnotu zápornú (–)

TERMODYNAMIKA CHEMICKÝCH REAKCIÍ

Entalpia *H* [J]: ak termodynamický dej prebieha pri konštantnom tlaku (izobarický dej) a sústava je schopná konať iba objemovú prácu, potom možno *entalpiu* definovať vzťahom:

$$H = U + pV$$

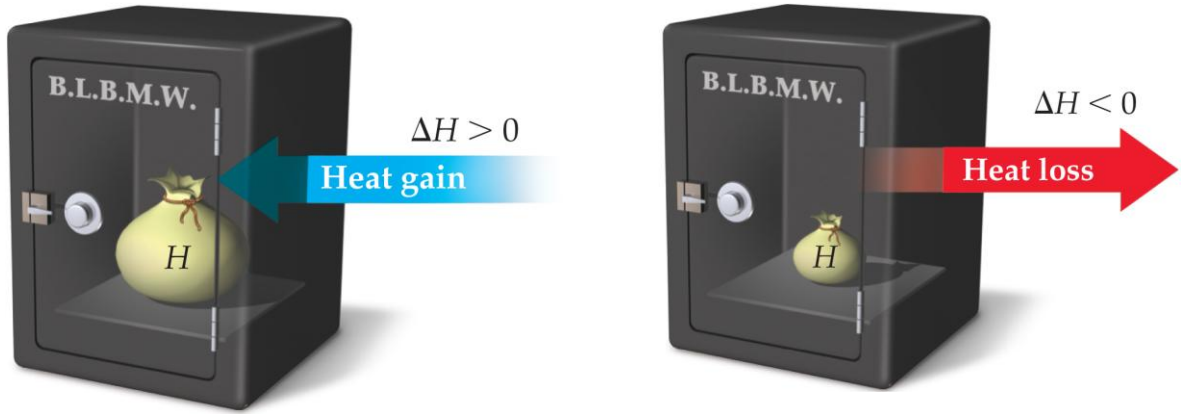
$$\Delta H = \Delta U + p\,\Delta V$$

p = konšt.

$$\Delta H = q - p\,\Delta V + p\,\Delta V$$

$$\Delta H = q$$

Zmena entalpie, ΔH sa rovná teplu vymenenému (pohltenému alebo uvoľnenému) sústavou s okolím pri konštantnom tlaku, keď sústava môže konať iba objemovú prácu.



TERMODYNAMIKA CHEMICKÝCH REAKCIÍ

Termochémia: časť termodynamiky, ktorá sa zaoberá zmenami entalpie chemických a niektorých fyzikálnych dejov (skupenské premeny, rozpúšťanie...).

exotermické deje **($\Delta H < 0$)**

deje, pri ktorých sústava uvoľňuje energiu vo forme tepla do svojho okolia

endotermické deje **($\Delta H > 0$)**

deje, pri ktorých sústava prijíma energiu vo forme tepla zo svojho okolia

Termochémia

Štandardný stav: hodnoty entalpie (a iných termodynamických veličín) závisia od teploty, tlaku, skupenského stavu a koncentrácie. Preto boli stanovene referenčné podmienky, ktoré nazývame ako *štandardný stav* s indexom *“ ^{o}“:*

Teplota $T°$ = 298,15 K ($t°$ = 25 °C).
Tlak $p°$ = 100 kPa*.
Plynná látka – ideálne správanie.
Tuhá látka – najstabilnejšia modifikácia.
Roztok látky A – koncentrácia $c°(A)$ = 1 mol dm^{-3}

Termochémia

***Štandardná tvorná entalpia*, $\Delta_f H°$ je zmena entalpie spojená so vznikom 1 molu zlúčeniny z prvkov za štandardných podmienok, pričom platí:**

$\Delta_f H°$ (prvok, najstabilnejšia modifikácia) = 0

$\Delta_f H°$ (zlúčenina; iné modifikácie prvku) ≠ 0

napr. $\Delta_f H°$(C, grafit) = 0 KJ/mol; $\Delta_f H°$(C, diamant) = +1,9 KJ/mol

napr. $\Delta_f H°(O_2)$ = 0 KJ/mol; $\Delta_f H°(O_3)$ = + 142.70 KJ/mol, $\Delta_f H°$(O) =+249,17 KJ/mol

Ak je $\Delta_f H°$(zlúčenina) < 0, zlúčeniny sa označujú ako ***exotermické zlúčeniny***. Napr. $\Delta_f H°(H_2O(l))$ = –286 kJ mol^{-1}, $\Delta_f H°(H_2O(g))$ = –242 kJ mol^{-1}, $\Delta_f H°(CO_2(g))$ = –394 kJ mol^{-1}. V opačnom prípade, keď $\Delta_f H°$(zlúčenina) > 0, zlúčeniny sa označujú ako ***endotermické zlúčeniny***. Napr. $\Delta_f H°(NO_2(g))$ = 33 kJ mol^{-1}, $\Delta_f H°(CS_2(l))$ = 90 kJ mol^{-1}.

Termochémia

Štandardná reakčná entalpia, $\Delta_r H^\circ$ **je zmena entalpie spojená s uskutočnením chemickej reakcie v jednotkovom rozsahu za štandardných podmienok.**

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

ν_i - stechiometrické koeficienty danej reakcie. Platí konvencia, že stech. koeficienty reaktantov nadobúdajú záporné znamienka, a koeficienty produktov kladné znamienka.

Príklad: Aká je $\Delta_r H^\circ$ vzniku vody?

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$$

$$\Delta_r H^\theta = \Sigma \nu_i\ \Delta_f H_i^\theta = \nu(H_2)\ \Delta_f H^\theta(H_2(g)) + \nu(O_2)\ \Delta_f H^\theta(O_2(g)) + \nu(H_2O(g))\ \Delta_f H^\theta(H_2O(g))$$

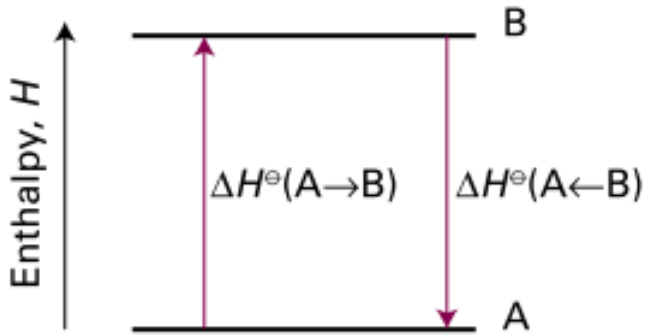
$$\Delta_r H^\theta = (-2)\ .\ 0\ \text{kJ mol}^{-1} + (-1)\ .\ 0\ \text{kJ mol}^{-1} + 2\ .\ (-242\ \text{kJ mol}^{-1}) = -484\ \text{kJ mol}^{-1}$$

So zmenou reakčnej entalpie sú v termodynamike spojené dva termochemické zákony, ktoré sú platné aj pre iné stavové termodynamické veličiny (t.j. entropia, Gibbsova energia).

Zákony termochémie

- ***1. termochemický zákon:*** **zmeny entalpie ΔH priameho a protismerného deja sú číselne rovnaké, ale líšia sa znamienkom.**

$$\Delta H^{\ominus}(\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}) = -\Delta H^{\ominus}(\mathrm{A} \leftarrow \mathrm{B})$$



Príklad: Neutralizácia vs. autoprotolýza vody

- Neutralizácia:

$$H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \longrightarrow 2\ H_2O(l) \quad \Delta_r H° = -57{,}4\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

- Autoprotolýza vody:

$$2\ H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \quad \Delta_r H° = 57{,}4\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Zákony termochémie

2. termochemický zákon (Hessov zákon): **s termochemickými rovnicami možno robiť tie isté algebrické operácie ako s obyčajnými algebrickými rovnicami.**

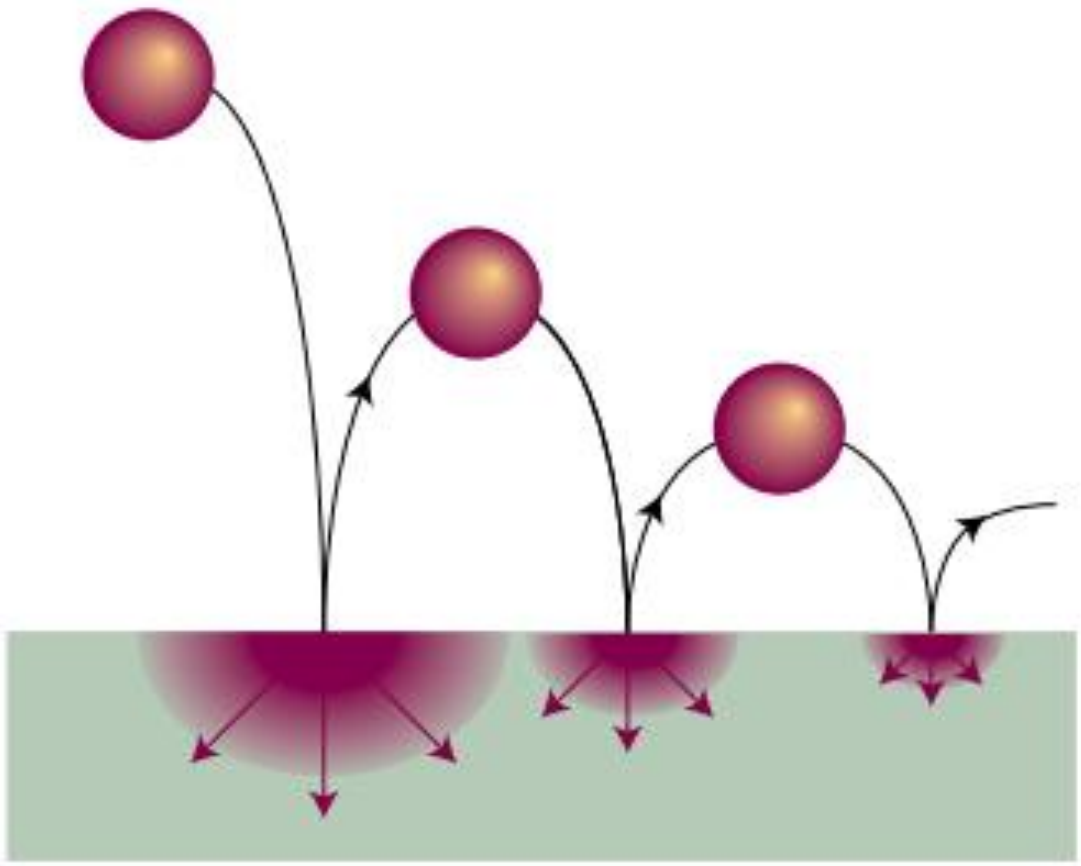
- Iné znenie 2. termochemického zákona:

Zmena entalpie nezávisí od spôsobu, akým daný dej prebieha, ale len od počiatočného a konečného stavu sústavy.

$$\Delta H(\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}) + \Delta H(\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C}) = \Delta H(\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{C})$$

1. $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}$ $\quad \Delta_r H^o(\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B})$
2. $\mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{C}$ $\quad \Delta_r H^o(\mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C})$
3. $\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{C}$ $\quad \Delta_r H^o(\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{C})$

Samovoľný dej



Príkladom samovoľného deja je lopta padajúca na podlahu. Pri každom páde sa časť kinetickej energie lopty mení na teplo, ktoré absorbuje podlaha. Takto prebieha dej padajúcej lopty **samovoľne** až dokiaľ sa lopta nezastaví. Opačný proces, kedy sa lopta zahrievaná od podlahy začne skákavo pohybovať po rovnakej trajektórii a v opačnom smere nikdy nebol pozorovaný.

Samovoľný dej

Samovoľný dej	Priebeh samovoľného deja	Opačný dej
plyn expanduje z oblasti väčšieho tlaku do oblasti menšieho tlaku	plyn prúdi dovtedy, dokiaľ je jeho tlak vo všetkých častiach sústavy rovnaký (tj **rovnovážny stav**)	kompresia plynu sa deje len pri dodaní práce z okolia
energia vo forme tepla prechádza z miesta s vyššou teplotou na miesto s nižšou teplotou	energia vo forme tepla prechádza dovtedy, až sa teploty na oboch miestach vyrovnajú (tj **rovnovážny stav**)	Chladenie sústavy sa deje len za využitia chladiaceho cyklu, ktorý spotrebúva energiu (klimatizácia, chladnička)
rozpustená látka difunduje z oblasti väčšej koncentrácie do oblasti s menšou koncentráciou	rozpustená látka difunduje dovtedy, až je jej koncentrácia v sústave rovnaká (tj **rovnovážny stav**)	Opačný dej nebol pozorovaný
Reakcia 1 molu HCl(aq) s 1 mol NaOH(aq)	Prebieha protolytická reakcia až do zreagovania oboch reaktantov (tj **rovnovážny stav**)	Opačný dej nastáva pri elektrolýze NaCl(aq), kedy je nutné dodať sústave elektrickú energiu

Samovoľný dej = nevratný, irreverzibilný dej

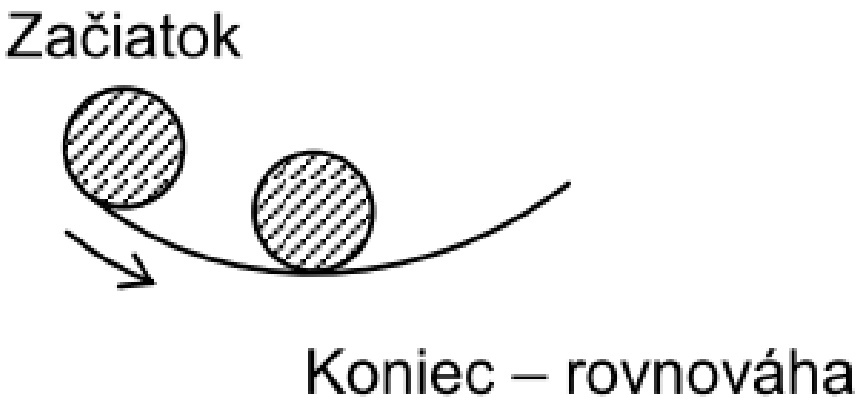
Všetky samovoľne (spontánne) prebiehajúce deje sú nevratné (ireverzibilné, nereverzibilné) deje a smerujú do stavu najväčšej stability sústavy – do rovnováhy.

Dynamická rovnováha je stav, keď sú **rýchlosti priameho a protismerného deja (reakcie) rovnaké** a navonok sa nepozorujú žiadne makroskopické zmeny sústavy. Rovnováha je stabilný stav, ktorý dosiahne každý samovoľný dej.

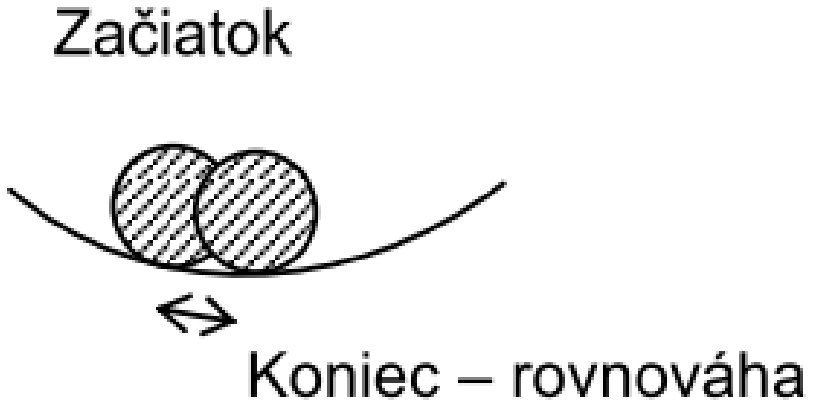
Vratný dej = reverzibilný dej

Vratný (reverzibilný) dej je hraničným prípadom skutočných dejov, je v každom okamihu vyvážený a jeho smer možno obrátiť infinitezimálnou (nepatrnou, malou) zmenou vonkajších podmienok. V rovnováhe môžu prebiehať len vratné deje.

Samovoľný dej



Vratný dej



Entropia *S* [J/K] – miera neusporiadanosti (chaosu) sústavy

nevratný, ireverzibilný dej

$$\Delta S > \frac{q}{T}$$

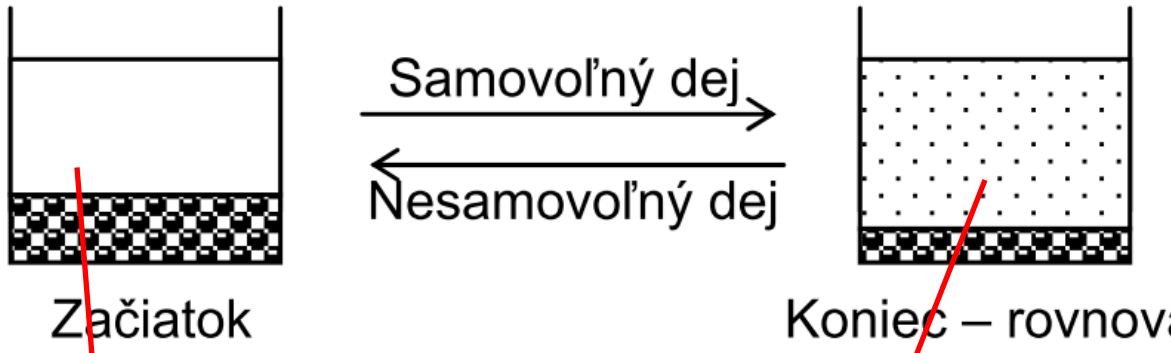
vratný, reverzibilný dej

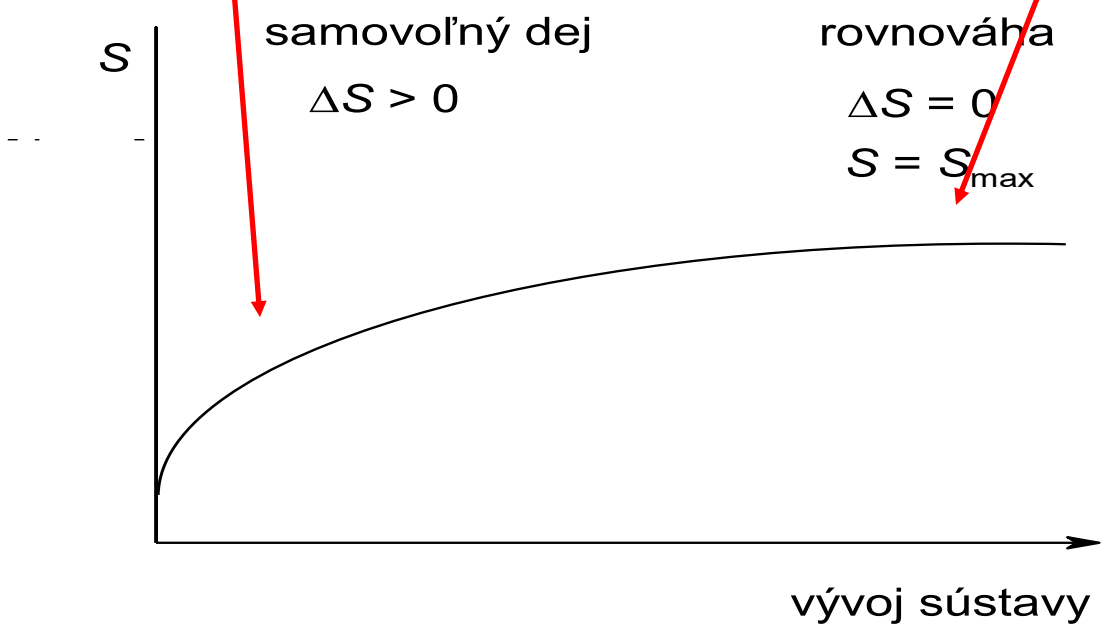
$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

pri $T = 0$ K

$$S = 0$$

Príklad: rozpúšťanie látky





Entropia *S* samovoľného deja rastie ($\Delta S > 0$). Keď samovoľný dej dosiahne rovnováhu *S* sa nemení a $\Delta S = 0$

Entropia *S* [J/K]– miera neusporiadanosti (chaosu) sústavy

Absolútna štandardná entropia, *S*° je entropia 1 mólu látky pri štandardných podmienkach.

- Zmenu entropie pri priebehu chemických reakcií (reakčná entropia $\Delta_r S°$) možno vypočítať pomocou absolútnych entropií látok v reakcii. Pre výpočet sa používajú absolútne štandardné entropie, ktoré možno získať z tabuliek, vynásobené príslušnými stechiometrickými koeficientmi.

$$\Delta_r S° = \sum_i \nu_i S_i°$$

- Okrem termodynamickej definície je známa aj definícia z štatistickej termodynamiky, ktorá sa označuje ako Boltzmannov vzťah

$$S = k \ln W$$

$k = R/N_A = 1{,}38066 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$ Boltzmannova konštanta

W - Štatistická pravdepodobnosť vzniku určitého stavu

CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

- Chemické reakcie sú samovoľné deje, ktoré prebiehajú až do dosiahnutia stabilného stavu – rovnováhy, ktorá je dynamickou rovnováhou.
- Dynamická rovnováha je stav, keď sú rýchlosti priamej a protismernej reakcie rovnaké a navonok nepozorujú sa žiadne zmeny. Rovnováha je stabilný stav, ktorý dosiahne každý samovoľný dej.
- Rovnováhu chemickej reakcie charakterizuje rovnovážna konštanta *K*

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \ldots \rightleftharpoons p\,\mathrm{P} + q\,\mathrm{Q} + \ldots$$

$$K = \frac{a^p(\mathrm{P})\,a^q(\mathrm{Q})\ldots}{a^a(\mathrm{A})\,a^b(\mathrm{B})\ldots}$$

$[T, p]$

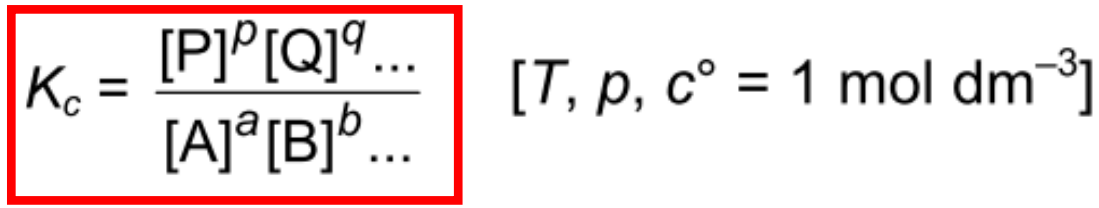
kde a(L) je aktivita látky L.
aktivita je tzv. „efektívna“ koncentrácia látky

$a(\mathrm{L}) \doteq p_r(\mathrm{L}) = p(\mathrm{L})/p^\circ$ – pre ľubovoľnú plynnú látku L ,
$a(\mathrm{L}) \doteq c_r(\mathrm{L}) = c(\mathrm{L})/c^\circ$ – pre ľubovoľnú rozpustenú látku L v zriedenom roztoku,
$a(\mathrm{L}) = 1$ – pre čistú kvapalnú alebo tuhú látku.

CHEMICKÁ ROVNOVÁHA



- **K_c – koncentračná rovnovážna konštanta:** charakterizuje rovnováhu reakcií prebiehajúcich vo vodných roztokoch



kde [L] – **rovnovážna relatívna koncentrácia látky L**

-relatívna koncentrácia

$$c_r(L) = \frac{c(L)}{c^o}$$

-relatívna koncentrácia látky L v rovnováhe

$$c_r(L) = [\mathrm{L}]$$

CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

$$a\,A + b\,B + \ldots \rightleftharpoons p\,P + q\,Q + \ldots$$

- **K_p – tlaková rovnovážna konštanta:** charakterizuje rovnováhu reakcií prebiehajúcich v plynnej fáze

$$K_p = \frac{p_r^p(P)\, p_r^q(Q)\ldots}{p_r^a(A)\, p_r^b(B)\ldots} \quad [T,\ p^\circ = 100\ \text{kPa}]$$

kde p_r je relatívny parciálny tlak látky L v rovnováhe $\quad p_r(L) = \frac{p(L)}{p^o}$

Poznámka: **Parciálny (čiastkový) tlak *p*(L)** látky L je tlak, ktorý by látka L mala, keby bola v nezmenenej sústave sama, tj. bez ďalších plynných látok. Ak je celkový tlak plynnej zmesi p a mólový zlomok látky L je x(L), potom parciálny tlak tejto látky je p(L) = x(L) p. Súčet parciálnych tlakov všetkých plynných látok v sústave je rovný celkovému tlaku sústavy. **Relatívny parciálny tlak p_r(L)** je bezrozmerná veličina definovaná vzťahom $p_r(L) = p(L) / p^\theta$, kde p^θ je štandardný tlak. Najčastejšie sa používa $p^\theta = 1$ bar $= 10^5$ Pa. Parciálny tlak látok je dôležitou charakteristikou zloženia plynných zmesí.

CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

Homogénne rovnováhy

Homogénne rovnováhy sú chemické rovnováhy, v ktorých sú všetky reagujúce látky v jednej a tej istej fáze, ktorá môže byť plynná alebo kvapalná. Fáza je homogénna časť heterogénnej sústavy.

Príklad 1

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons} 2\,SO_3(g)$$

$$K_p = \frac{p_r^2(SO_3)}{p_r^2(SO_2)\,p_r(O_2)} \qquad K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$

Príklad 2

$$HClO(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + ClO^-(aq)$$

$$K_c = \frac{[H_3O^+][ClO^-]}{[HClO]}$$

aktivita vody $a(H_2O(l)) = 1$, pretože voda je čistá kvapalná látka

CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

Heterogénne rovnováhy

Heterogénne rovnováhy sú také chemické rovnováhy, v ktorých sú všetky látky chemickej reakcie v rôznych fázach a reakcia prebieha na rozhraní fáz.

Príklad 1

$$Sn(l) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons SnO_2(s) + 2\,H_2(g)$$

$$K_p = \frac{p^2{}_r(H_2)}{p^2{}_r(H_2O)} \qquad K_c = \frac{[H_2]^2}{[H_2O]^2}$$

aktivita cínu $a(Sn(l)) = 1$, pretože roztavený cín je **čistá kvapalná** látka

Príklad 2

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K_p = p_r(CO_2) \qquad K_c = [CO_2]$$

aktivita $CaCO_3$ a CaO $a = 1$, pretože aj vápenec aj pálené vápno sú **čisté tuhé** látky

Význam rovnovážnej konštanty rovnováhy

Hodnota rovnovážnej konštanty hovorí o rovnovážnom zložení, v ktorom môžu prevládať produkty, reaktanty alebo ich množstvá sú porovnateľné.

Hodnota K	Rovnovážne zloženie
1. $K >> 1$ Napr. $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightleftharpoons Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$ $K_c = \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1{,}9 \cdot 10^{37}$	Produkty >> Reaktanty
2. $K << 1$ Napr. $H_2O(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$ $K_c = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$	Produkty << Reaktanty
3. $K \approx 1$ Napr. $NO(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_3(g)$ $K_p = \frac{p_r(N_2O_3)}{p_r(NO)\,p_r(NO_2)} \cong 1$	Produkty ≈ Reaktanty

V rovnováhe pripadá na $1{,}9 \cdot 10^{37}$ katiónov Zn^{2+} iba jeden Cu^{2+} katión. V takomto prípade vravíme že rovnováha je **posunutá vpravo,** teda v prospech koncentrácie produktov.

V rovnováhe pripadá na 10^{14} molekúl H_2O jeden H_3O^+ a jeden OH^-. V takomto prípade vravíme že rovnováha je **posunutá vľavo,** teda v prospech koncentrácie reaktantov

Reakčný kvocient

má ten istý algebrický tvar ako rovnovážna konštanta, ale namiesto aktivít látok v rovnováhe sú uvedené aktuálne aktivity ďalej vyjadrené pre plynné látky pomocou aktuálnych relatívnych tlakov a pre plynné alebo kvapalné roztoky pomocou aktuálnych relatívnych koncentrácií. Aktivity a relatívne tlaky nemajú zvlášť označenie pre aktuálny a rovnovážny stav.

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \ldots \rightleftharpoons p\,\mathrm{P} + q\,\mathrm{Q} + \ldots$$

$$Q = \frac{a^p(\mathrm{P})\,a^q(\mathrm{Q})\ldots}{a^a(\mathrm{A})\,a^b(\mathrm{B})\ldots}$$

$$Q_c = \frac{c_r^p(\mathrm{P})\,c_r^q(\mathrm{Q})\ldots}{c_r^a(\mathrm{A})\,c_r^b(\mathrm{B})\ldots} \qquad Q_p = \frac{p_r^p(\mathrm{P})\,p_r^q(\mathrm{Q})\ldots}{p_r^a(\mathrm{A})\,p_r^b(\mathrm{B})\ldots}$$

OVPLYVŇOVANIE CHEMICKEJ ROVNOVÁHY

Reakčný kvocient

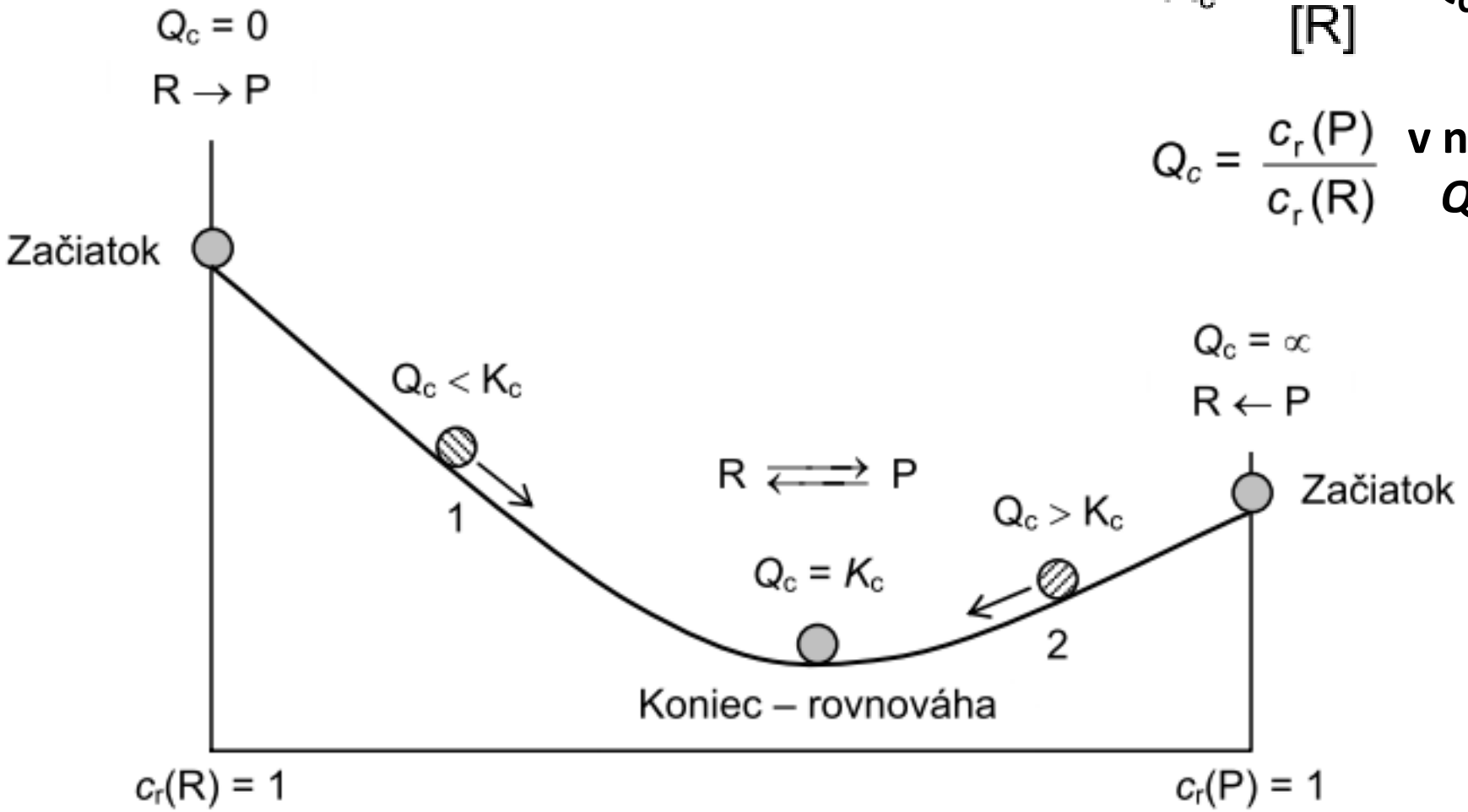
reaktant produkt

$$R \rightleftharpoons P$$

$$K_c = \frac{[P]}{[R]} = Q_c$$ **v rovnováhe**

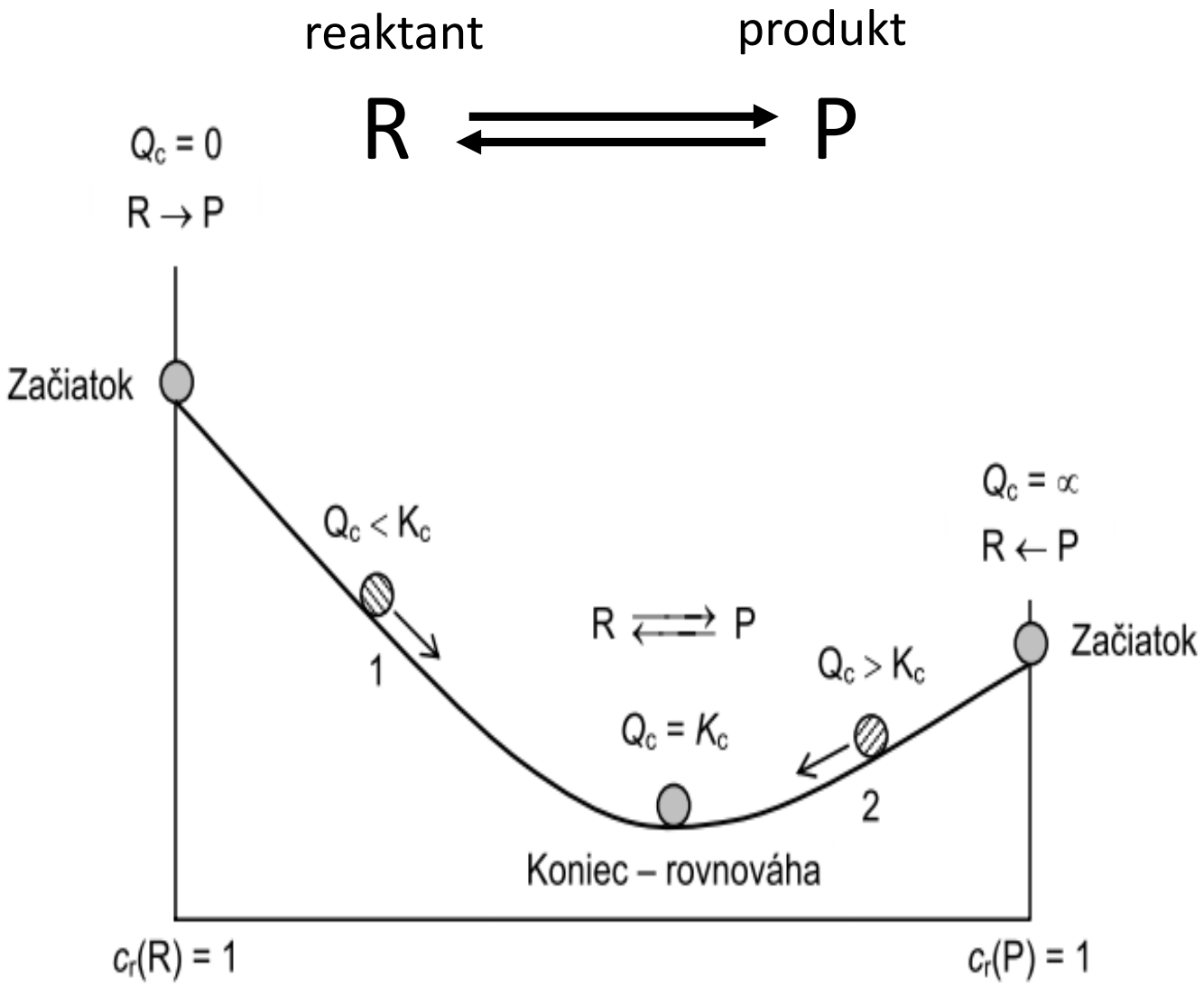
$$Q_c = \frac{c_r(P)}{c_r(R)}$$ **v nerovnovážnom stave**

$Q_c > K_c$ alebo $Q_c < K_c$



OVPLYVŇOVANIE CHEMICKEJ ROVNOVÁHY

Vplyv koncentrácie (Henry Louis Le Chatelier)



Narušiť rovnováhu možno zmenšením alebo zväčšením koncentrácie R a P.

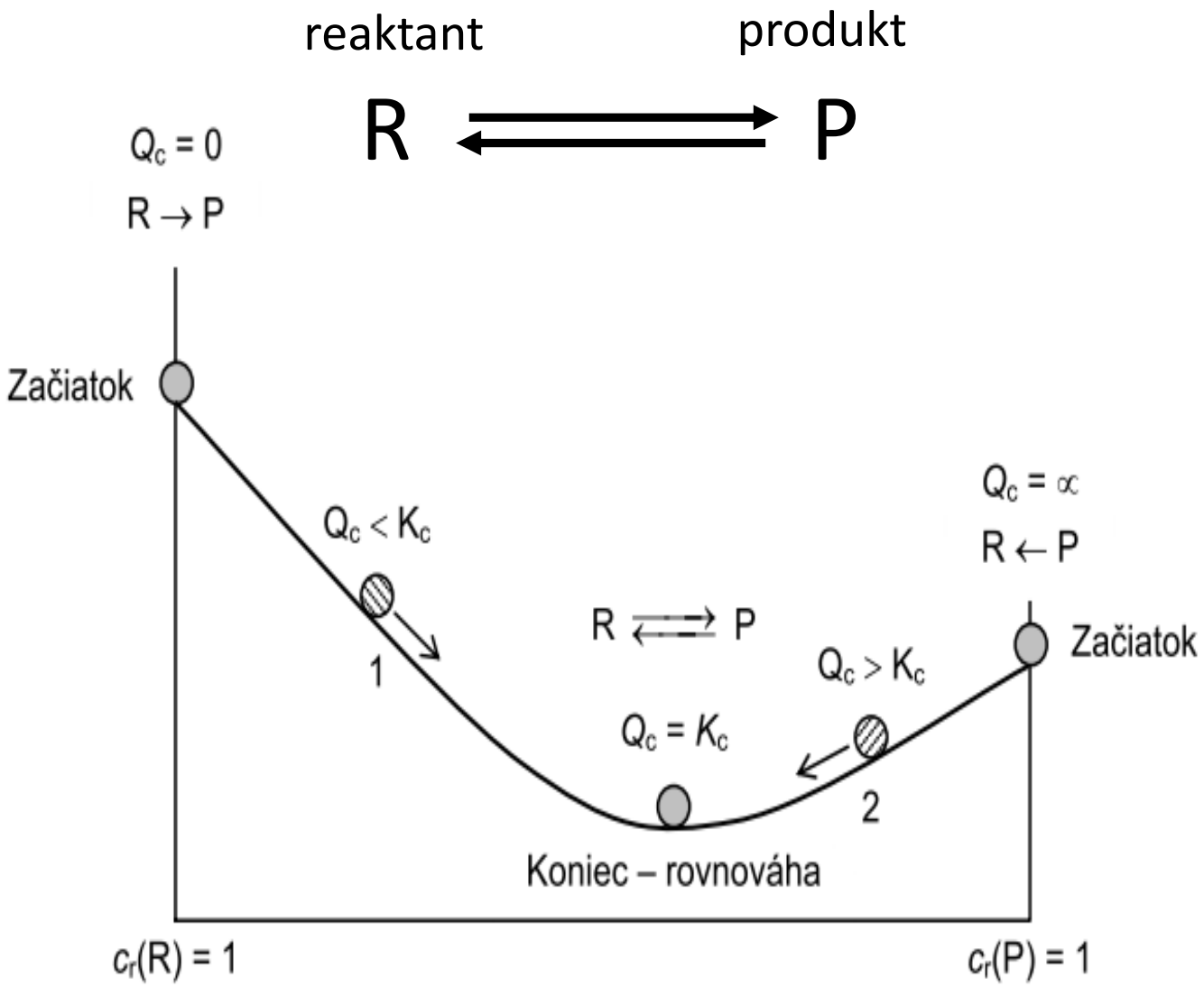
1. Zmenšenie koncentrácie produktu P:

$$Q_c = \frac{c_r(P)}{c_r(R)} < K_c = \frac{[P]}{[R]} \quad [T = konst]$$

V takom prípade musí reaktant R zreagovať na produkt P (čím sa hodnota koncentrácie R zmenší a koncentrácia P zväčší), aby hodnota Q_c dosiahla hodnotu K_c.

OVPLYVŇOVANIE CHEMICKEJ ROVNOVÁHY

Vplyv koncentrácie



Narušiť rovnováhu možno zmenšením alebo zväčšením koncentrácie R a P.

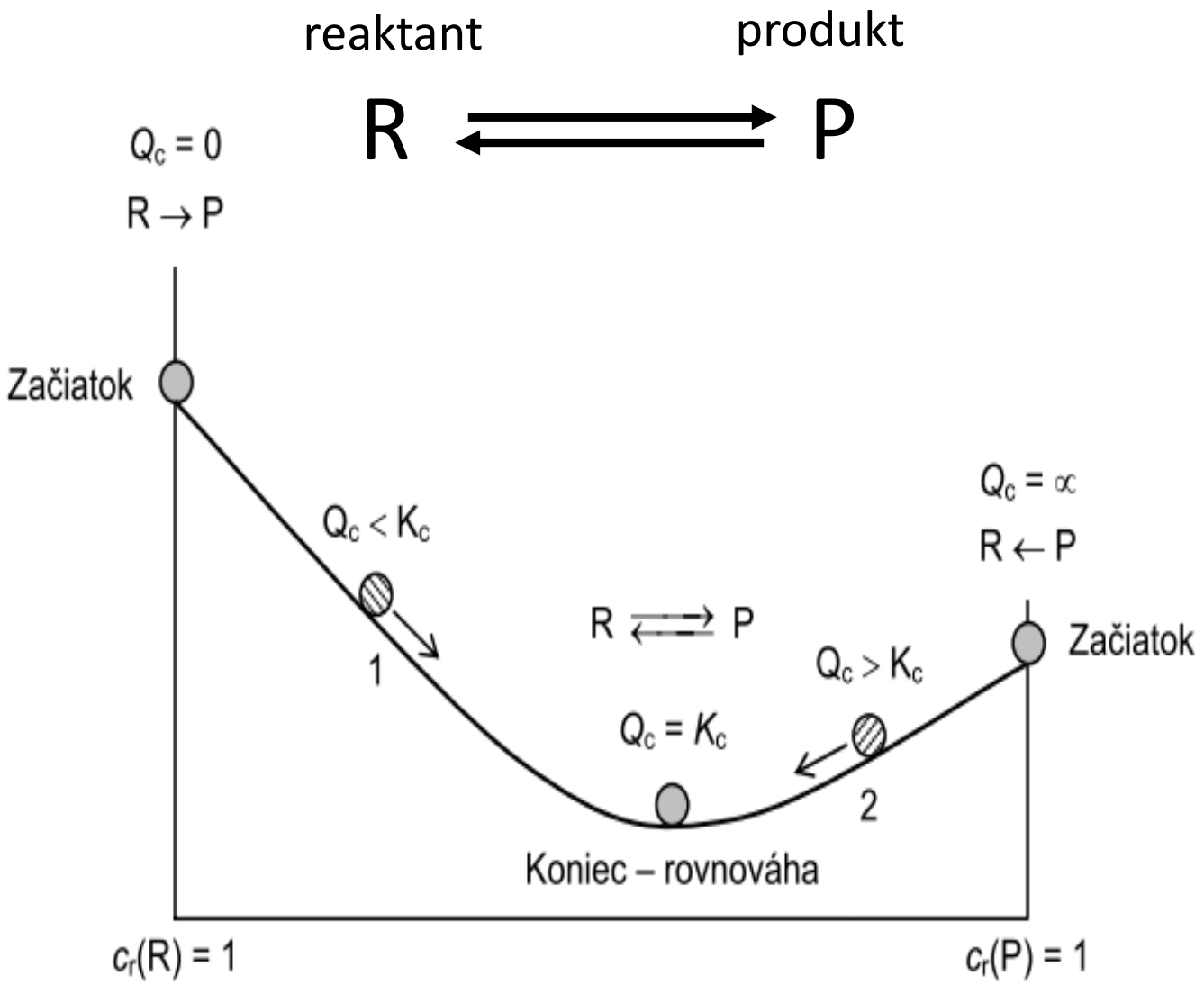
2. Zväčšenie koncentrácie produktu P:

$$Q_c = \frac{c_r(P)}{c_r(R)} > K_c = \frac{[P]}{[R]} \quad [T = konst]$$

V takom prípade musí produkt P zreagovať na reactant R (čím sa hodnota koncentrácie P zmenší a koncentrácie R zväčší), aby hodnota Q_c dosiahla hodnotu K_c.

OVPLYVŇOVANIE CHEMICKEJ ROVNOVÁHY

Vplyv koncentrácie



Narušiť rovnováhu možno zmenšením alebo zväčšením koncentrácie R a P.

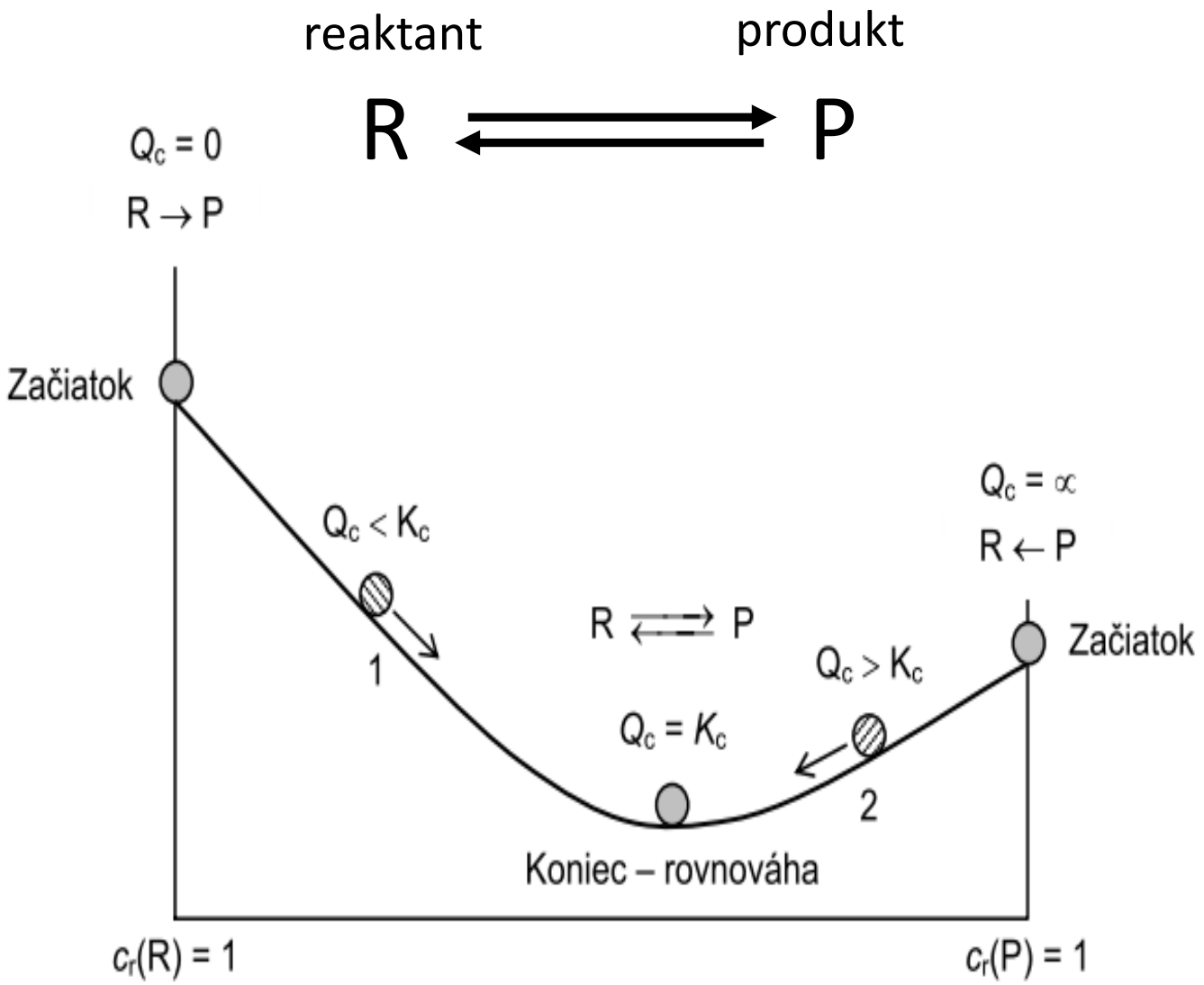
3. Zväčšenie koncentrácie reaktantu R:

$$Q_c = \frac{c_r(P)}{c_r(R)} < K_c = \frac{[P]}{[R]} \quad [T = konst]$$

V takom prípade musí reaktant R zreagovať na produkt P (čím sa hodnota koncentrácie R zmenší a koncentrácie P zväčší), aby hodnota Q_c dosiahla hodnotu K_c.

OVPLYVŇOVANIE CHEMICKEJ ROVNOVÁHY

Vplyv koncentrácie



Narušiť rovnováhu možno zmenšením alebo zväčšením koncentrácie R a P.

4. Zmenšenie koncentrácie reaktantu R:

$$Q_c = \frac{c_r(P)}{c_r(R)} > K_c = \frac{[P]}{[R]} \quad [T = konst]$$

V takom prípade musí produkt P zreagovať na reactant R (čím sa hodnota koncentrácie P zmenší a koncentrácie R zväčší), aby hodnota Q_c dosiahla hodnotu K_c.

OVPLYVŇOVANIE CHEMICKEJ ROVNOVÁHY

Vplyv tlaku (Henry Louis Le Chatelier)

- Narušiť rovnováhu možno aj zmenou tlaku pri konštantnej teplote. Tlakom možno ovplyvniť len reakcie, v ktorých vystupuje **aspoň jedna plynná látka** (reaktant alebo produkt).
- Zo stavovej rovnice ideálneho plynu $p\ V = n\ RT$ je zrejmé, že tlak je priamoúmerný koncentrácii $p \sim c$ a nepriamoúmerný objemu $p \sim 1/V$. Na základe uvedených závislostí bude vysvetľovaná zmena rovnovážneho zloženia zmenou tlaku.
- Narušenie rovnováhy a vytvorenie novej rovnováhy nastane iba vtedy, ak suma stechiometrických koeficientov $\Sigma \nu_i \neq 0$. V prípade, že $\Sigma \nu_i = 0$ k narušeniu rovnováhy nedôjde, iba sa úmerne podľa zmeny tlaku zmenia rovnovážne koncentrácie látok

OVPLYVŇOVANIE CHEMICKEJ ROVNOVÁHY

Vplyv tlaku (Henry Louis Le Chatelier)

(1) $3\ H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$

Reaktanty: 4 moly plynu ⇌ Produkty: 2 moly plynu

$\Sigma \nu_i = -2$ záporná

$V_R > V_P$

Počet molov plynu klesá (4 → 2).

(2) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_3(g)$

Reaktanty: 1 mol plynu ⇌ Produkty: 2 moly plynu

$\Sigma \nu_i = +1$ kladná

$V_R < V_P$

Počet molov plynu rastie (1 → 2).

(3) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)$

Reaktanty: 2 moly plynu ⇌ Produkty: 2 moly plynu

$\Sigma \nu_i = 0$ nulová

$V_R = V_P$

Počet molov plynu sa nemení (2 → 2).

Znamienko $\Sigma \nu_i$ ukazuje, či sa pri reakcii celkový počet molov plynných látok znižuje, zvyšuje alebo nemení.

$\Sigma \nu_i < 0$: menej molov plynu v produktoch; $\Sigma \nu_i > 0$: viac molov plynu v produktoch; $\Sigma \nu_i = 0$: rovnaký počet molov plynu.

OVPLYVŇOVANIE CHEMICKEJ ROVNOVÁHY

Vplyv teploty (Henry Louis Le Chatelier)

- Hodnota *K* pri konštantnom tlaku sa mení len so zmenou teploty podľa van't Hoffovej rovnice:

diferenciálny tvar

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad p = \text{konšt}$$

integrálny tvar

$$\ln K_k - \ln K_z = \ln \frac{K_k}{K_z} = -\frac{\Delta r H^o}{R}\left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_z}\right) \quad p = \text{konšt}$$

OVPLYVŇOVANIE CHEMICKEJ ROVNOVÁHY

Vplyv teploty (Henry Louis Le Chatelier)

integrálny tvar van't Hoffovej rovnice

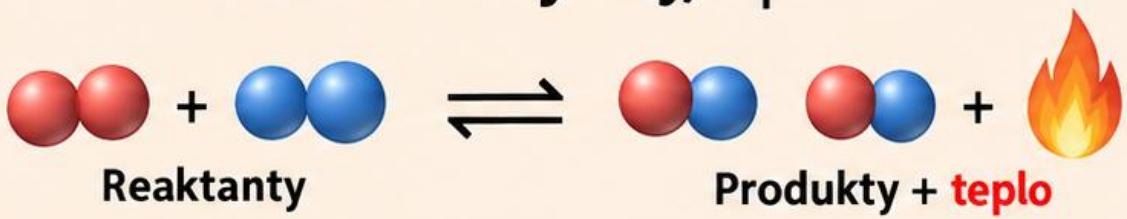
$$\ln K_k - \ln K_z = \ln \frac{K_k}{K_z} = -\frac{\Delta r H^o}{R}\left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_z}\right)$$

Exotermický dej, $\Delta_r H^o < 0$	Endotermický dej, $\Delta_r H^o > 0$
• **Ohrev sústavy $T_k > T_z$** $ln\frac{K_k}{K_z} < 1$ a teda $K_z > K_k$ Ohrev sústavy spôsobuje zmenšovanie *K* a teda zvýšenie koncentrácie reaktantov a zníženie koncentrácie produktov v sústave	• **Ohrev sústavy $T_k > T_z$** $ln\frac{K_k}{K_z} > 1$ a teda $K_z < K_k$ Ohrev sústavy spôsobuje zväčšenie *K* a teda zvýšenie koncentrácie produktov a zníženie koncentrácie reaktantov.
• **Chladenie sústavy $T_z > T_k$** $ln\frac{K_k}{K_z} > 1$ a teda $K_z < K_k$ Chladenie sústavy spôsobuje zväčšenie *K* a teda zvýšenie koncentrácie produktov a zníženie koncentrácie reaktantov.	• **Chladenie sústavy $T_z > T_k$** $ln\frac{K_k}{K_z} < 1$ a teda $K_z > K_k$ Chladenie sústavy spôsobuje zmenšenie *K* a teda zvýšenie koncentrácie reaktantova zníženie koncentrácie produktov v sústave

OVPLYVŇOVANIE CHEMICKEJ ROVNOVÁHY

Vplyv teploty (Henry Louis Le Chatelier)

Exotermický dej, $\Delta_r H^\circ < 0$



Reaktanty ⇌ Produkty + teplo

Ohrev sústavy (zvýšenie teploty) ← rovnováha sa posúva k reaktantom; ***K* klesá**

Chladenie sústavy (zníženie teploty) → rovnováha sa posúva k produktom; ***K* rastie**

Teplo sa správa ako **produkt.**

Endotermický dej, $\Delta_r H^\circ > 0$



Reaktanty + teplo ⇌ Produkty

Ohrev sústavy (zvýšenie teploty) → rovnováha sa posúva k produktom; ***K* rastie**

Chladenie sústavy (zníženie teploty) ← rovnováha sa posúva k reaktantom; ***K* klesá**

Teplo sa správa ako **reaktant.**

Základné pravidlo:

↑ **zvýšenie teploty** zvýhodňuje **endotermický smer,**

↓ **zníženie teploty** zvýhodňuje **exotermický smer.**

Gibbsova energia *G* [J]

$$G = H - T\,S$$

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

[*T*= konst, *p*=konst]

Zmena Gibbsovej energie, ΔG predstavuje maximálnu užitočnú (neobjemovú) prácu, ktorú môže sústava pri konštantnom tlaku a teplote vykonať pri reverzibilnom deji.

- Zmena Gibbsovej energie je hlavnou mierou samovoľnosti deja.

$\Delta G < 0$	Samovoľný (exergonický) dej
$\Delta G > 0$	Nesamovoľný (endergonický) dej
$\Delta G = 0$	Rovnováha

Gibbsova energia *G* [J]

- **Štandardná tvorná Gibbsova energia, $\Delta_f G°$,** je zmena Gibbsovej energie spojená so vznikom 1 mólu zlúčeniny z prvkov za štandardných podmienok, pričom platí:

  $\Delta_f G°$ (prvok, najstabilnejšia modifikácia) = 0
  $\Delta_f G°$ (zlúčenina; prvok, ostatné modifik.) ≠ 0.

Ak je $\Delta_f G°$(zlúčenina) < 0, zlúčeniny sa označujú ako ***exergonické zlúčeniny***. Napr. $\Delta_f G°(NH_3(g))$ = –16 kJ mol^{-1}, $\Delta_f G°(H_2O_2(l))$ = –120 kJ mol^{-1}. V opačnom prípade, keď $\Delta_f G°$(zlúčenina) > 0 sa zlúčeniny označujú ako ***endergonické zlúčeniny***. Napr. $\Delta_f G°(NO_2(g))$ = 51 kJ mol^{-1}, $\Delta_f G°(AgN_3(s))$ = 378 kJ mol^{-1}. Uvedená veličina je intenzitná veličina nezávislá od množstva látky, lebo sa vždy vzťahuje na jednotkové množstvo 1 mól.

- **Štandardná reakčná Gibbsova energia, $\Delta_r G°$,** je zmena Gibbsovej energie spojená s uskutočnením reakcie v jednotkovom rozsahu za štandardných podmienok.

$$\Delta_r G° = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ$$

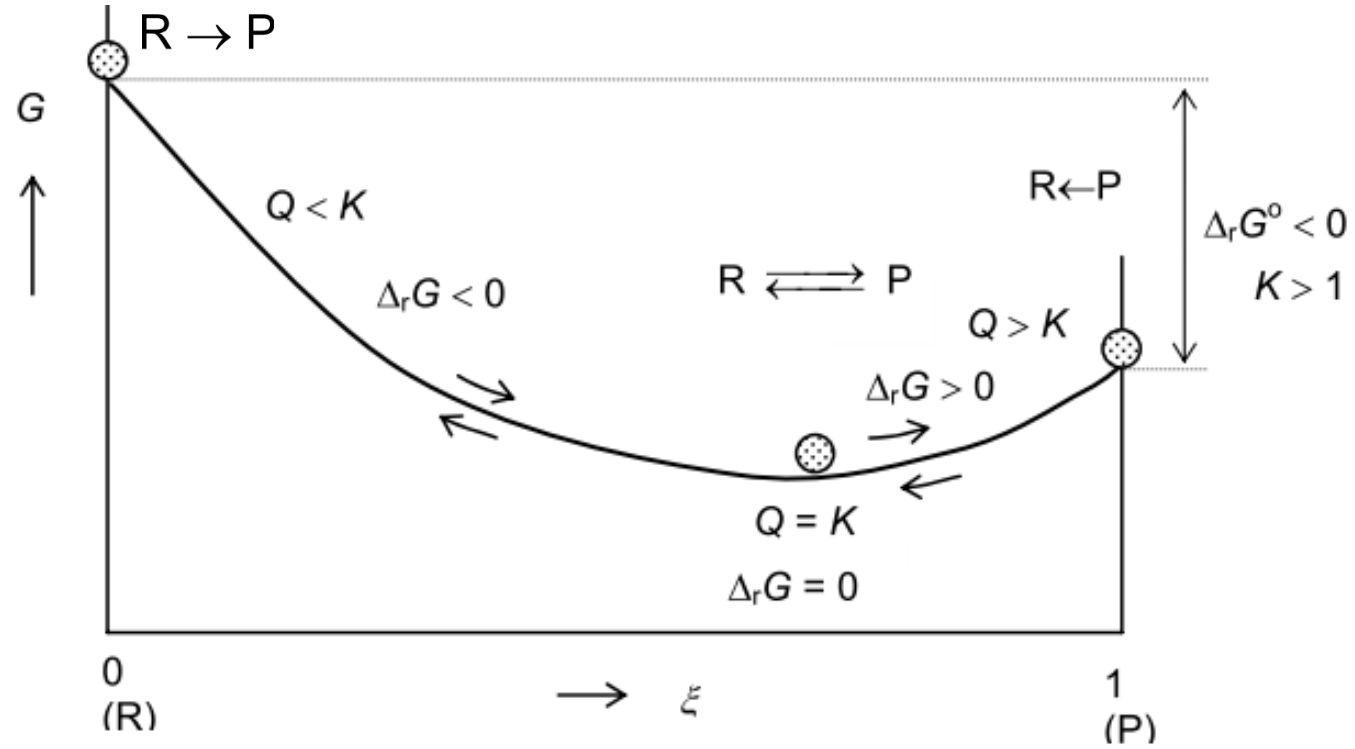
GIBBSOVA ENERGIA A ROVNOVÁŽNA KONŠTANTA

Pre ľubovoľný chemický dej platí: $\Delta_r G = \Delta_r G^o + \mathrm{R}T\ln Q$

Pre rovnováhu chemického deja platí: $\Delta_r G = 0$, $Q = K$ ➡ $\Delta_r G^o = -\mathrm{R}T\ln K$

Kombináciou týchto vzťahov dostaneme:

$$\Delta_r G = \mathrm{R}T\ln\frac{Q}{K}$$



GIBBSOVA ENERGIA A ROVNOVÁŽNA KONŠTANTA

$$\Delta_r G = \mathrm{R}T\ln\frac{Q}{K}$$

Ak $Q < K$ alebo $Q/K < 1$	je $\Delta_r G < 0$	a dej je samovoľný v smere zľava doprava a nesamovoľný v opačnom smere.
produkty > reaktanty		
Ak $Q > K$ alebo $Q/K > 1$	je $\Delta_r G > 0$	a dej je samovoľný v smere zprava doľava a nesamovoľný v opačnom smere.
produkty < reaktanty		
Ak $Q = K$ alebo $Q/K = 1$	je $\Delta_r G = 0$	a chemická reakcia neprebieha, je rovnováha.
produkty sú v rovnováhe s reaktantami		

CHEMICKÁ KINETIKA

zaoberá sa sledovaním rýchlosti chemických reakcií a rôznymi činiteľmi, ako sú napr. koncentrácie látok, teplota a katalyzátor, ktoré túto rýchlosť ovplyvňujú.

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \ldots \xrightarrow{\mathrm{K}} p\,\mathrm{P} + q\,\mathrm{Q} + \ldots$$

- rýchlosť zmeny koncentrácie látky A, B, ... , P, Q, ... v čase sa vyjadrí v diferenciálnom tvare:

$$-\frac{\mathrm{d}c(\mathrm{A})}{\mathrm{d}t}, -\frac{\mathrm{d}c(\mathrm{B})}{\mathrm{d}t}, \ldots, \frac{\mathrm{d}c(\mathrm{P})}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}c(\mathrm{Q})}{\mathrm{d}t}, \ldots$$

- rýchlosť reakcie sa potom vyjadrí:

$$v = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu(\mathrm{L})}\frac{\mathrm{d}n(\mathrm{L})}{\mathrm{d}t}$$

Takto definovaná rýchlosť chemickej reakcie nezávisí od objemu reakčnej sústavy

d/dt – derivácia podľa času *t*
c(L) – koncentrácia látky L
ξ – rozsah reakcie
ν – stech. koeficient
v – rýchlosť chem. reakcie [mol s^{-1}]

CHEMICKÁ KINETIKA

Zistilo sa, že rýchlosť reakcie často závisí od koncentrácie látok v chemickej reakcii. Experimentálne určená rovnica, ktorá túto závislosť vyjadruje, sa nazýva rýchlostná rovnica a napr. pre všeobecnú chemickú reakciu ju možno vyjadriť

$$v = k\, c^{\alpha}(\mathrm{A})\, c^{\beta}(\mathrm{B}) \ldots\, c^{\gamma}(\mathrm{P}) \ldots\, c^{\delta}(\mathrm{K})$$

k – rýchlostná konštanta

$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \ldots$ – parciálne priadky reakcie

$n = \alpha + \beta + \gamma + \delta + \ldots$ – celkový poriadok reakcie

Vplyv teploty na rýchlosť chemickej reakcie:

$$v = k\, c^{\alpha}(\mathrm{A})\; c^{\beta}(\mathrm{B}) \ldots\; c^{\gamma}(\mathrm{P}) \ldots\; c^{\delta}(\mathrm{K})$$

- teplotnú závislosť rýchlostnej konštanty popisuje Arrheniova rovnica

$$k = A\; e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- kde E_a je aktivačná energia, čo je minimálna kinetická energia, ktorú musia mať reaktanty, aby pri zrážke mohli vzniknúť produkty, čiže aby nastala chemická reakcia.
- kde A je predexponenciálny (frekvenčný) faktor

- Z Arrheniovej rovnice vyplýva, že čím väčšiu hodnotu bude mať aktivačná energia, tým výraznejšie sa bude meniť rýchlostná konštanta s teplotou. Pri menšej hodnote aktivačnej energie bude závislosť od teploty menej výrazná a v prípade Ea ≅ 0 bude závislosť rýchlostnej konštanty od teploty a tým aj rýchlosti chemickej reakcie od teploty zanedbateľná.

1. Zrážková teória

$$k = A\ e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

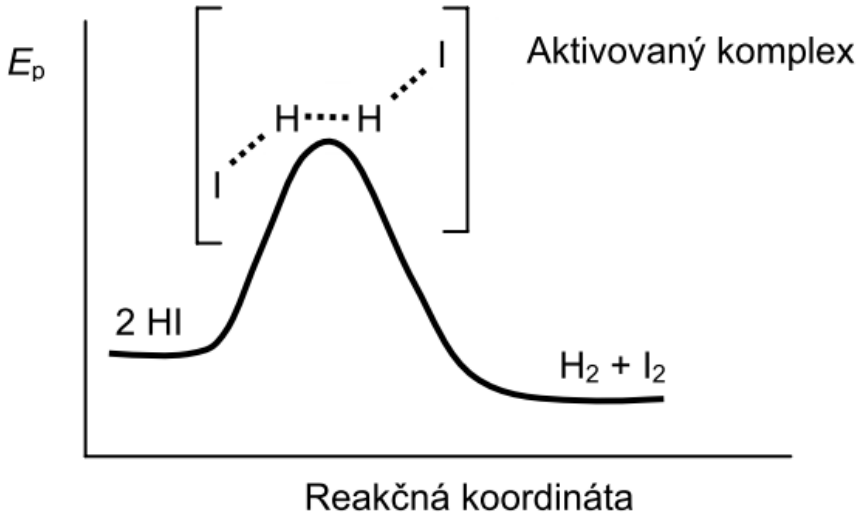
A=Z.P

- kde E_a je aktivačná energia, čo je minimálna kinetická energia, ktorú musia mať reaktanty, aby pri zrážke mohli vzniknúť produkty, čiže aby nastala chemická reakcia.
- kde A je predexponenciálny (frekvenčný) faktor

Z vyjadruje *počet zrážok* uskutočnených medzi reagujúcimi časticami v jednotke objemu za jednotku času. Pretože nie všetky zrážky vedú k reakcii, závisí účinnosť zrážky aj od priestorovej orientácie zrážajúcich sa častíc. Uvedenú skutočnosť vyjadruje parameter *P*, ktorý sa označuje ako *stérický faktor* a vyjadruje pravdepodobnosť, že častice sú pri zrážke orientované tak, že môžu skutočne zreagovať.

2.Teória aktivovaného komplexu

- Teória aktivovaného komplexu je druhá a novšia teória opisujúca rýchlosť chemických reakcií. Vychádza z predstavy, podľa ktorej reagujúce molekuly, atómy a ióny **musia pri zrážke vytvoriť aktivovaný komplex**.
- Aktivovaný komplex je veľmi nestály, s krátkou dobou života počas ktorej zanikajú staré a vznikajú nové chemické väzby.
- Aktivovanému komplexu zodpovedá vrchol krivky závislosti potenciálnej energie reakčnej sústavy, v priebehu chemickej reakcie, ktorý charakterizuje tzv. reakčná koordináta

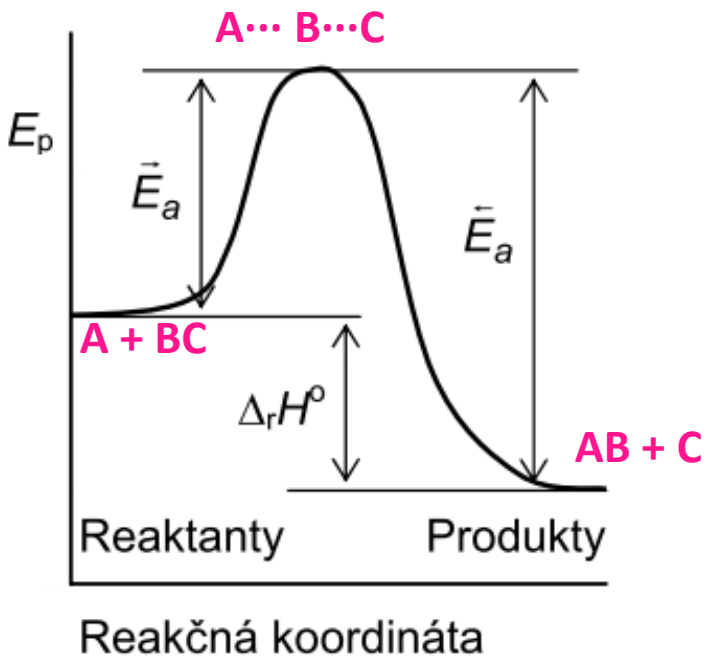


2.Teória aktivovaného komplexu

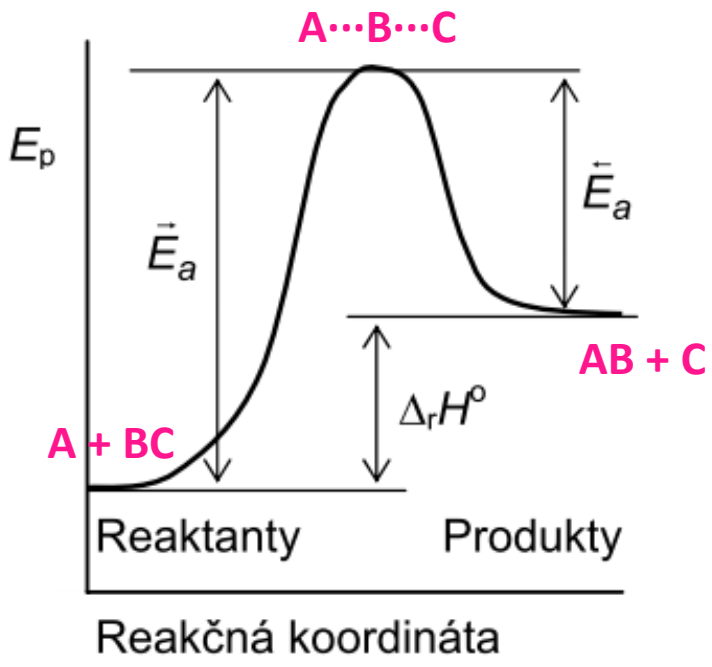
Rozdiel energie reaktantov a maxima potenciálnej energie, prípadne produktov a maxima potenciálnej energie je aktivačná energia, E_a . Aktivačná energia priamej, $\vec{E}_a$ a protismernej chemickej reakcie $\overleftarrow{E}_a$, súvisia so štandardnou reakčnou entalpiou, $\Delta_r H^\circ$

$$\vec{E}_a = \overleftarrow{E}_a + \Delta_r H^o$$

EXOTERMICKÝ DEJ



ENDOTERMICKÝ DEJ



Vplyv katalyzátora na rýchlosť chemickej reakcie

- **Katalyzátor je látka, ktorá zväčšuje rýchlosť chemickej reakcie, avšak chemickou reakciou sa jej množstvo a zloženie nemení.**
- **Katalyzátor ovplyvňuje hodnotu aktivačnej energie, E_a a frekvenčného faktora, A.**
- **Pretože prítomnosť katalyzátora nemá vplyv na chemickú rovnováhu (hodnotu rovnovážnej konštanty K), musia byť násobky zmien reakčných rýchlostí priamej a protismernej reakcie rovnaké.**

Vplyv katalyzátora na rýchlosť chemickej reakcie

- **Katalyzátor ovplyvňuje hodnotu aktivačnej energie, E_a a frekvenčného faktora, A.**

$$A + B \rightarrow P \qquad A + B \xrightarrow{K} P$$

