

# C6320 Chemická kinetika:

Proč probíhají chemické reakce?

# Termodynamické důvody

- Samovolné procesy jsou provázeny růstem entropie (vysvětlení viz lit.: Olmsted)
- Entropii čistých látek i sloučenin lze vypočítat z 3. VT
- Pro uzavřené soustavy s konst. P a T je kriteriem Gibbsova energie
- Pro uzavřené soustavy s konst. V a T je kriteriem Helmholtzova energie

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

# Změny termodynamických funkcí a samovolnost

**TABLE 13-3** THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON SPONTANEITY

<u><math>\Delta H^\circ</math></u>	<u><math>\Delta S^\circ</math></u>	<u><math>\Delta G^\circ</math> (HIGH <math>T</math>)</u>	<u><math>\Delta G^\circ</math> (LOW <math>T</math>)</u>	<u>SPONTANEOUS</u>
-	+	-	-	All $T$
+	-	+	+	No $T$
+	+	-	+	High $T$
-	-	+	-	Low $T$

$\Delta H^\circ$ , Standard enthalpy change;  $\Delta S^\circ$ , standard entropy change;  $\Delta G^\circ$ , standard change in free energy.

# Stabilita sádrovce

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$



$$\Delta H^{\circ} = -104.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^{\circ} = -290.2 \text{ J/K}$$

At 300 K, the favorable  $\Delta H^{\circ}$  contributes more to  $\Delta G^{\circ}$  than the unfavorable  $\Delta S^{\circ}$ .

$$\Delta G^{\circ}_{300 \text{ K}} = (-104.9 \text{ kJ}) - (300 \text{ K})(-290.2 \text{ J/K})(10^{-3} \text{ kJ/J}) = -17.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^{\circ}_{450 \text{ K}} = (-104.9 \text{ kJ}) - (450 \text{ K})(-290.2 \text{ J/K})(10^{-3} \text{ kJ/J}) = +25.7 \text{ kJ}$$

## Výpočty reakčních termodynamických funkcí:

Z tvorných Gibbsových energií reaktantů:

$$\Delta G^\circ_{\text{reaction}} = \sum \text{coeff}_p \Delta G^\circ_f(\text{products}) - \sum \text{coeff}_r \Delta G^\circ_f(\text{reactants})$$

Analogicky pro entalpii  
a entropii:

# Efektivita buňky

(1) Celková reakce v buňce:



(2) Prostá oxidace glukózy:



(3) Přeměna 36 ADP na 36 ATP:



Celkový efekt kombinace reakcí v buňce (2) a (3):

$$\Delta G_{\text{overall}} = -2870 \text{ kJ} + 1100 \text{ kJ} = -1770 \text{ kJ}$$

Výsledek: ačkoliv 1100kJ je uloženo do ATP , zbytek (tj. 1770kJ) se nevyužije a přemění se v tepelný pohyb.

Tj. účinnost buňky je 38%.

# Rovnovážná konstanta a reakční Gibbsova energie



$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$



The subscript "eq" indicates that these are equilibrium concentrations.

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



These are not equilibrium concentrations.

Možný efekt:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

V rovnováze

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$