

C8863

Výpočty volných energií

3. Chemická rovnováha

Petr Kulhánek

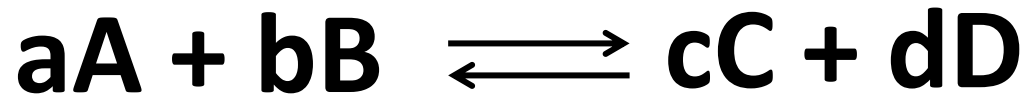
kulhanek@chemi.muni.cz

NCBR – Národní centrum pro výzkum biomolekul
&
CEITEC – Středoevropský technologický institut,
Masarykova univerzita,
Kamenice 5, 625 00 Brno

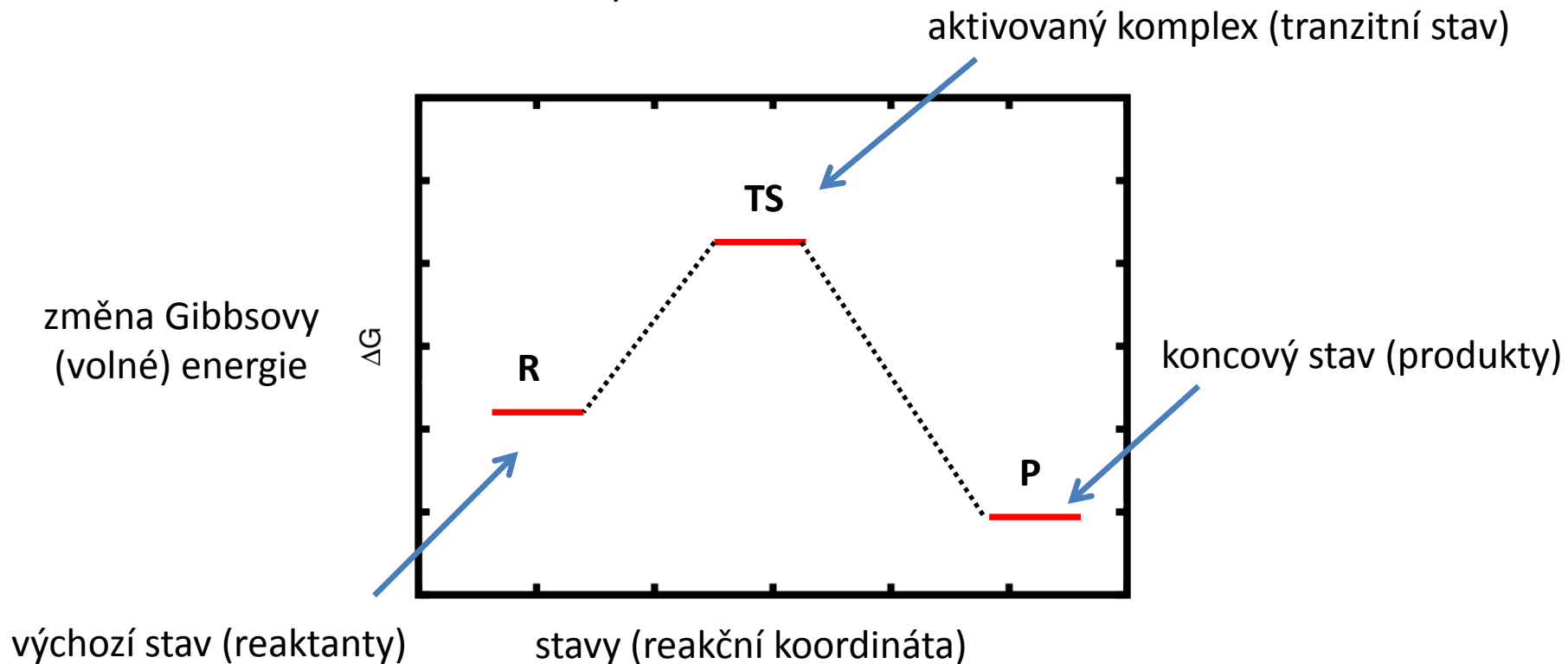
Základní přehled

(opakování aneb co již asi znáte)

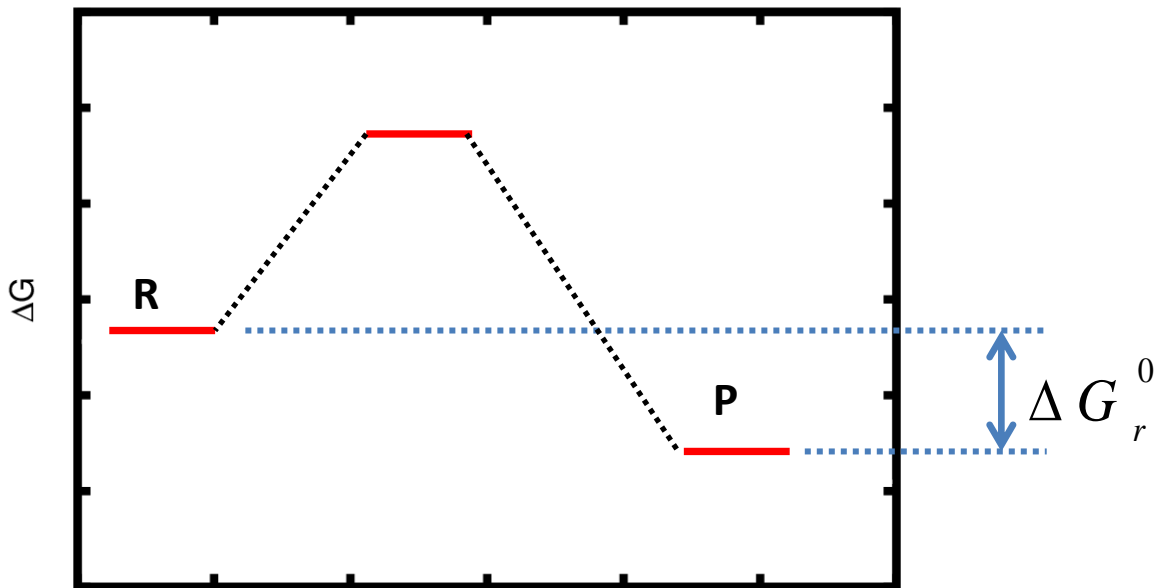
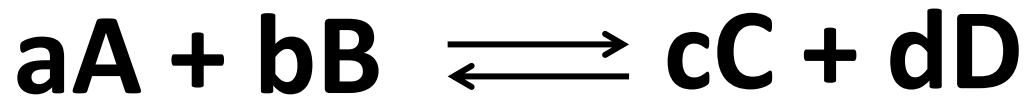
Termodynamika chemického procesu



a, b, c, d – stechiometrické koeficienty



Rovnováha



reakční Gibbsova energie

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

rovnovážná konstanta

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

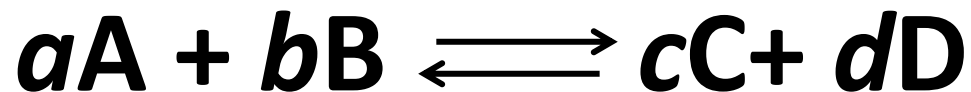
aktivity

koncentrace

za rovnováhy (r)

Chemická rovnováha

Chemická přeměna



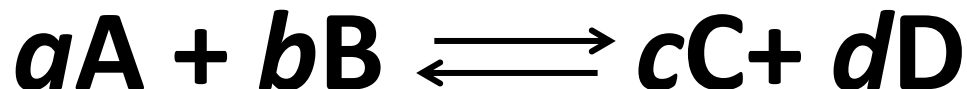
Reakcí látek A a B vznikají látky C a D a naopak, tj. reakcí látek C a D vznikají látky A a B. Oba děje (dopředná a zpětná reakce) probíhají tak dlouho, dokud se změny v obou směrech nevyrovnají a není tak **dosaženo rovnováhy**.

Principální otázky:

- Jaké je složení reakční směsi v rovnováze a čím je určeno?
- Jakým způsobem je možné ovlivnit složení reakční směsi v rovnováze?

Průběh reakce

Průběh reakce je možné popsat pomocí **rozsahu reakce**, který zohledňuje stechiometrii přeměny.



Rozsah reakce ξ je definován jako změna látkového množství dané látky v poměru k jejímu stechiometrickému koeficientu:

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

Znaménková konvence pro ν_i

koncový stav – kladná hodnota

výchozí stav – záporná hodnota

Příklad: počáteční stav: $n_{0,A}$; $n_{0,B}$

$$\xi = \frac{n_A - n_{0,A}}{-a} = \frac{n_B - n_{0,B}}{-b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

Gibbsova energie reakční směsi

Gibbsova energie reakční směsi je funkcí složení reakční směsi. Za **konstantní teploty a tlaku** je možné totální diferenciál Gibbsovy energie reakční směsi zapsat v následujícím tvaru:

$$dG (n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} dn_i$$

Derivace Gibbsovy energie podle látkového množství látky je velmi užitečná veličina, která se nazývá **chemický potenciál** μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} \quad n_i \text{ je látkové množství látky } i$$

$$dG (n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

Chemický potenciál

Chemický potenciál je **stavová funkce**:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i}$$

Chemický potenciál vyjadřuje snahu látky:

- reagovat s jinou látkou
- změnit svůj stav
- změnit své prostorové rozložení

Velikost chemického potenciálu :

- souvisí s vlastní podstatou látky
- souvisí s prostředím (teplota, tlak, koncentrace,...)
- **nesouvisí však** na podstatě látek, se kterými reaguje nebo na které se přeměňuje

Souvislost mezi chemickým potenciálem μ_i a aktivitou a_i látky:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Závislost μ_i na aktivitě a_i

Pro ideální plyn (soustava neinteragujících molekul) je změna Gibbsovy energie při změně tlaku rovna objemové práci:

$$dG = Vdp = \frac{nRT}{p} dp \quad G = \int_{p^0}^p \frac{nRT}{p} dp + G^0 = G^0 + nRT \ln \frac{p}{p^0}$$

Chemický potenciál je pak možné zapsat ve tvaru:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a$$

kde:

$$\mu = \frac{dG}{dn} \quad a = \frac{p}{p^0}$$

Hodnotu chemického potenciálu je možné vyjádřit pouze vůči přesně definovanému stavu, podle konvence se jedná o **standardní stav**.

Aktivita látky pak vyjadřuje efektivní množství látky vůči **standardnímu stavu**.

Aktivita

Aktivita vyjadřuje efektivní množství látky vůči standardnímu stavu. **Jedná se o bezrozměrnou veličinu.**

plynné směsi

$$a_i = \frac{f_i}{p^0} \approx \frac{p_i}{p^0}$$

směs plynů
roztok

směs ideálních plynů
ideální roztok (zředěný roztok)

roztoky

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0} \approx \frac{c_i}{c^0}$$

f – fugacita

p – parciální tlak

c – molární koncentrace

γ – aktivitní koeficient

pevné a kapalně látky za standardního stavu: $a_i = 1$

Standardní stav (IUPAC):

$$p^0 = 100 \text{ kPa}$$

$$c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ M}$$

Důvodem pro zavedení aktivitního koeficientu (či fugacity) je udržení jednoduchého vztahu mezi aktivitou a chemickým potenciálem. Vztah lze tedy brát jako vlastní definici aktivity:

$$a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}}$$

Standardní chemický potenciál

Standardní chemický potenciál je změna Gibbsovy energie, která je spojena se vznikem jednoho molu látky ve standardním stavu. Změna Gibbsovy energie se nejčastěji vyjadřuje ve formě **standardní slučovací Gibbsovy energie**.

$$\mu_i^0 = \Delta G_{f,i}^0$$

Standardní slučovací Gibbsova energie je změna Gibbsovy energie, která odpovídá vzniku jednoho molu látky z jednotlivých **chemických prvků ve standardním stavu**. Chemické prvky ve standardním stavu mají nulovou slučovací Gibbsovu energii (jedná se o definici referenčního stavu).

Standardní stav (IUPAC):

$$p^0 = 100 \text{ kPa}$$

$$c^0 = 1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ M}$$

Gibbsova energie reakční směsi

$$dG (n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

Gibbsovu energii je vhodnější vyjádřit pomocí rozsahu reakce:

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \longrightarrow dn_i = \nu_i d\xi$$

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i d\xi$$

Derivaci Gibbsovy energie podle rozsahu reakce je možné použít pro vyčíslení změny Gibbsovy energie, ke které dochází v průběhu reakce:

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i \xrightarrow{\text{integrace}} \Delta G = G(\xi) - G(0) = \int_0^{\xi} \frac{dG}{d\xi} d\xi$$

Gibbsova energie reakční směsi

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i \xrightarrow{\text{integrace}} \Delta G = G(\xi) - G(0) = \int_0^{\xi} \frac{dG}{d\xi} d\xi$$

Jaký má průběh hodnota ΔG ?

Při vyjádření je nutné zohlednit fakt, že chemický potenciál jednotlivých látek závisí na jejich efektivním množství vůči standardnímu stavu, tj. na složení reakční směsi.

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

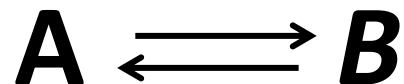
standardní Gibbsova reakční energie

reakční kvocient

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

Změna G v průběhu přeměny

Příklad:



$$\xi = \frac{n_A - n_{0,A}}{-1} = \frac{n_B}{1} \quad Q = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\xi}{n_{0,A} - \xi}$$

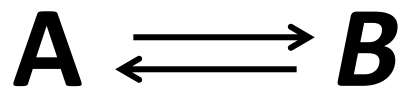
za konstantního objemu
aktivitní koeficienty jsou 1

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r^0 + RT \ln Q = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{\xi}{n_{0,A} - \xi}$$

Výsledek:

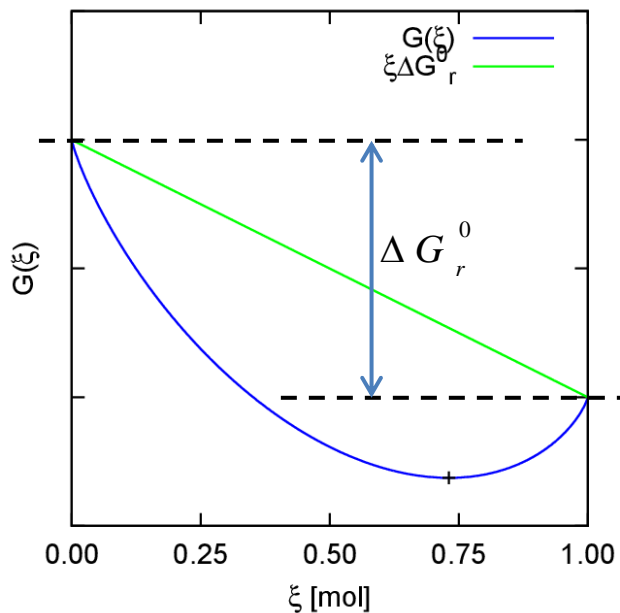
$$G(\xi) = \int_0^{\xi} \frac{dG}{d\xi} d\xi + G(0) = \Delta G_r^0 \xi + RT \left\{ \xi \ln \xi - (\xi - n_{0,A}) \ln (n_{0,A} - \xi) - n_{0,A} \ln n_{0,A} \right\} + G_A^0$$

Změna G v průběhu přeměny

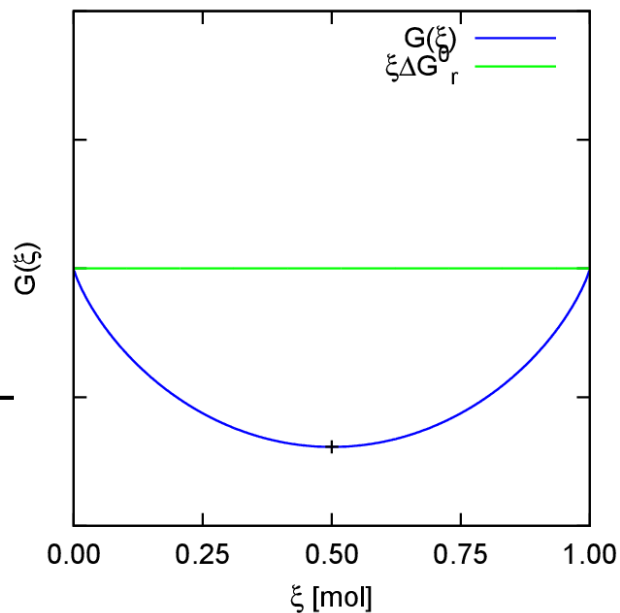


$$G(\xi) = \xi \Delta G_r^0 + RT \left\{ \xi \ln \xi - (\xi - n_{0,A}) \ln (n_{0,A} - \xi) - n_{0,A} \ln n_{0,A} \right\} + G_A^0$$

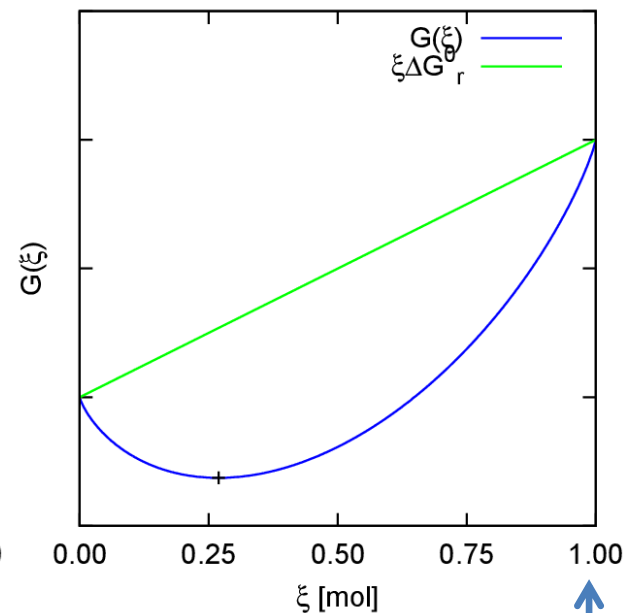
$$\Delta G_r^0 < 0$$



$$\Delta G_r^0 = 0$$

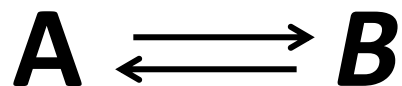


$$\Delta G_r^0 > 0$$



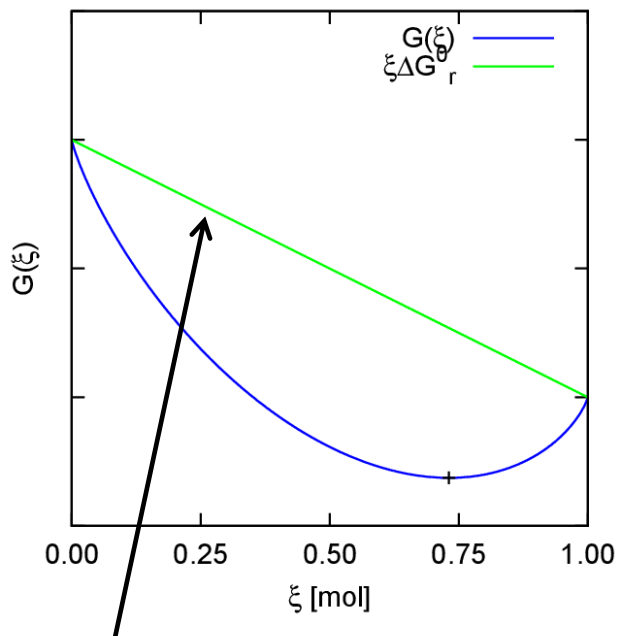
pouze pro danou reakci a $n_{0,A} = 1.0$ mol

Změna G v průběhu přeměny

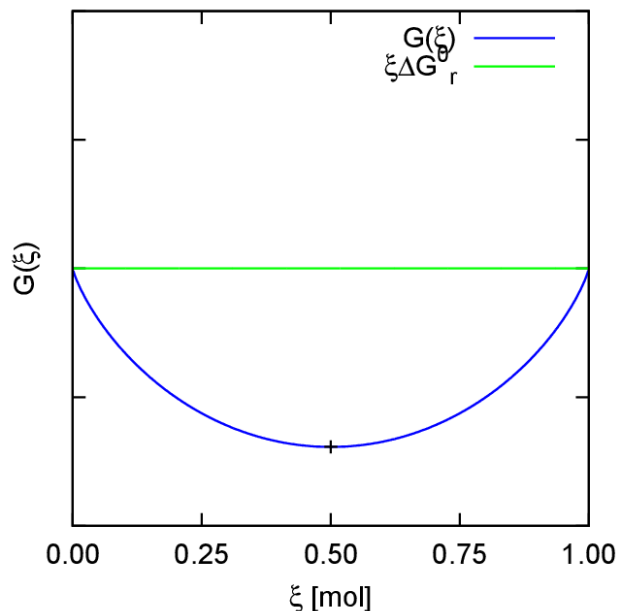


$$G(\xi) = \xi \Delta G_r^0 + RT \left\{ \xi \ln \xi - (\xi - n_{0,A}) \ln (n_{0,A} - \xi) - n_{0,A} \ln n_{0,A} \right\} + G_A^0$$

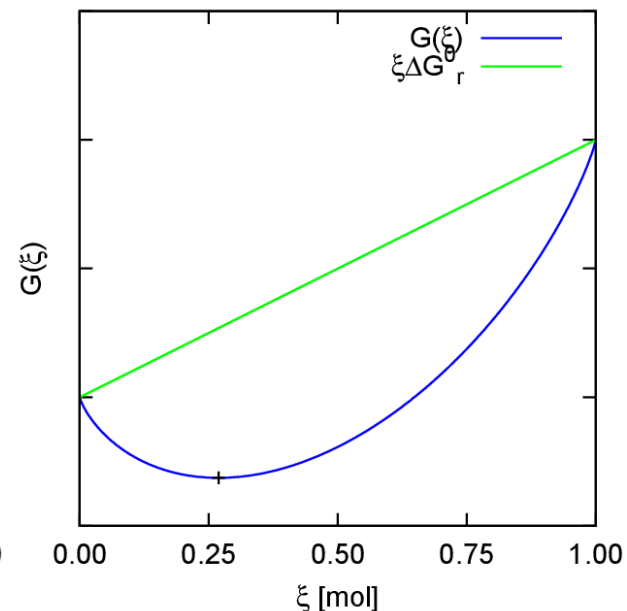
$$\Delta G_r^0 < 0$$



$$\Delta G_r^0 = 0$$

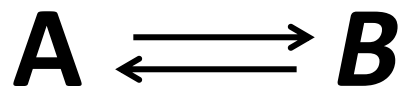


$$\Delta G_r^0 > 0$$



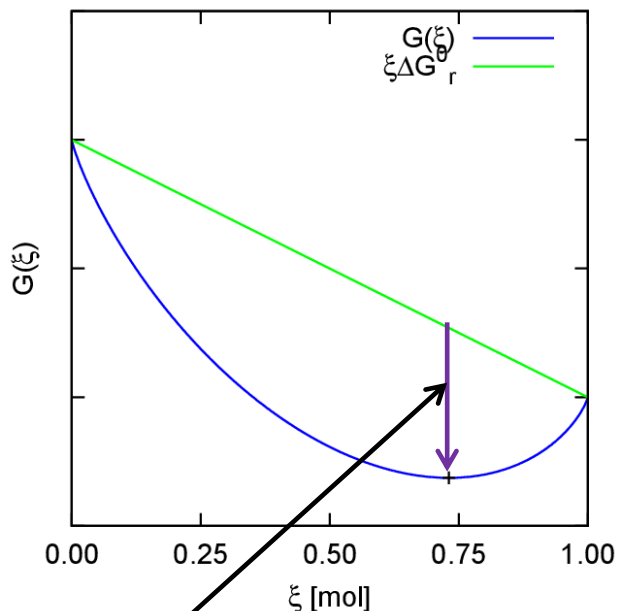
změna Gibbsovy energie v důsledku reakce (jedná se o Gibbsovu energii jednotlivých látek ve standardním stavu v množství určeném rozsahem reakce)

Změna G v průběhu přeměny

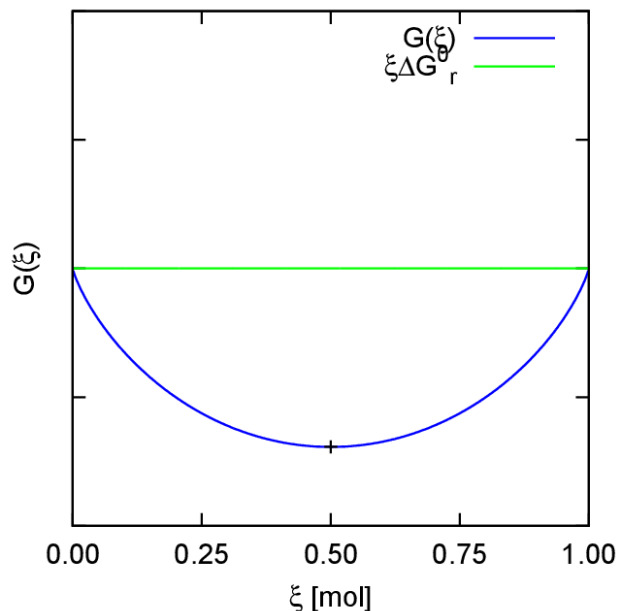


$$G(\xi) = \xi \Delta G_r^0 + RT \left\{ \xi \ln \xi - (\xi - n_{0,A}) \ln (n_{0,A} - \xi) - n_{0,A} \ln n_{0,A} \right\} + G_A^0$$

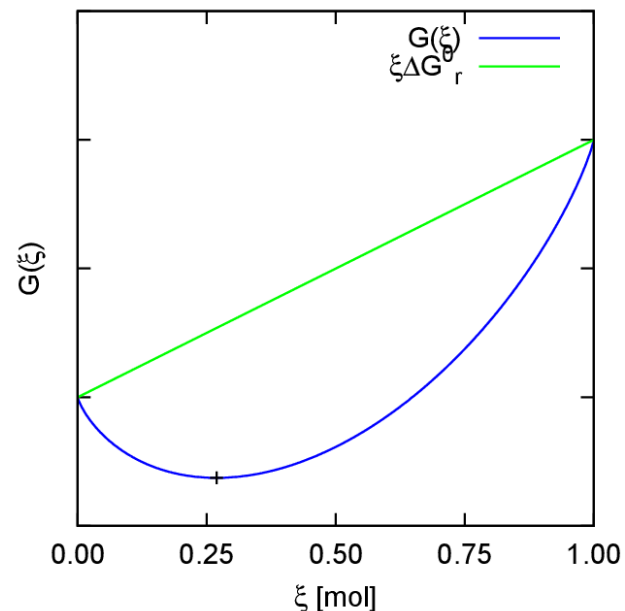
$$\Delta G_r^0 < 0$$



$$\Delta G_r^0 = 0$$

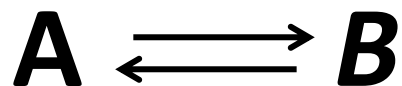


$$\Delta G_r^0 > 0$$

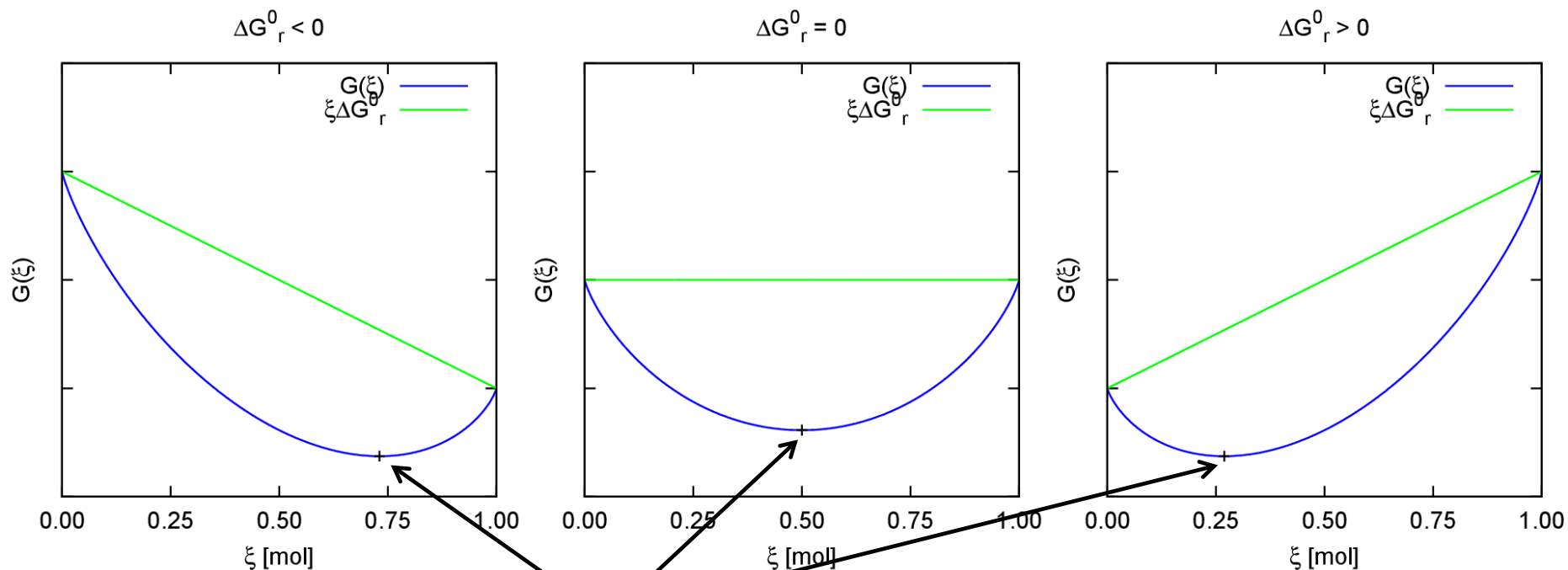


směšovací Gibbsova energie (Gibbsova energie, která se uvolní v důsledku smísení látek ve standardním stavu v množství určeném rozsahem reakce)

Změna G v průběhu přeměny



$$G(\xi) = \xi \Delta G_r^0 + RT \left\{ \xi \ln \xi - (\xi - n_{0,A}) \ln (n_{0,A} - \xi) - n_{0,A} \ln n_{0,A} \right\} + G_A^0$$



lokální extrém (minimum) – určuje složení
reakční směsi v rovnováze

Kvalitativní závěry

- Změna Gibbsovy energie je složena ze dvou příspěvků:
 - a) "reakčního"
 - b) "směšovacího"
- Změna Gibbsovy energie směrem z výchozího nebo koncového stavu do rovnováhy je vždy záporná, jedná se tedy o samovolný děj. A to i tehdy, pokud je standardní Gibbsova reakční energie nulová nebo kladná.
- Existuje pouze jeden lokální extrém (minimum) funkce Gibbsovy energie na rozsahu reakce, který odpovídá stavu rovnováhy.

Nalezení extrému

V lokálním extrému nabývá derivace funkce nulové hodnoty:

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r^0 + RT \ln Q_r = 0$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln Q_r = -RT \ln K$$

Rovnovážná konstanta K je bezrozměrná veličina, která odpovídá reakčnímu kvocientu ve stavu rovnováhy. Hodnota rovnovážné konstanty je závislá pouze na podstatě reakce, teplotě a definici standardního stavu, nezávisí však na výchozím složení reakční směsi.

$$K = \prod_{i=1}^N a_{r,i}^{\nu_i}$$

Znaménková konvence pro ν_i

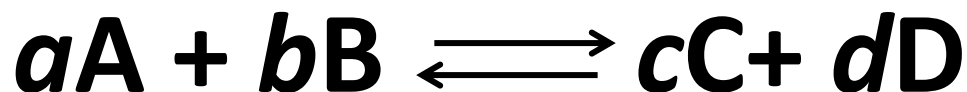
koncový stav – kladná hodnota

výchozí stav – záporná hodnota

za rovnováhy (r)

Příklad

$$K = \prod_{i=1}^N a_{r,i}^{v_i}$$



$$K = \frac{a_{r,A}^{-a} a_{r,B}^{-b} a_{r,C}^c a_{r,D}^d}{a_{r,A}^a a_{r,B}^b} = \frac{a_{r,C}^c a_{r,D}^d}{a_{r,A}^a a_{r,B}^b} = \frac{\{C\}_r^c \{D\}_r^d}{\{A\}_r^a \{B\}_r^b} \approx \frac{[C]_r^c [D]_r^d}{[A]_r^a [B]_r^b}$$

bezrozměrné

!!! má rozměr !!!

kompatibilní jsou pouze hodnoty uvedené v $(\text{mol dm}^{-3})^n$, kde n je suma stechiometrických koeficientů v znaménkové konvenci (dáno definicí standardního stavu pro roztoky)

za rovnováhy (r)

Závěr

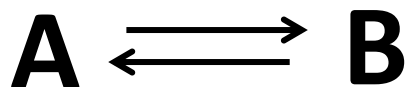
- Rovnovážná konstanta je při dané teplotě a definici standardního stavu určena pouze standardní reakční Gibbsovou energií:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

- Standardní reakční Gibbsova energie odpovídá přeměně výchozího stavu na koncový, což je hypotetický děj, ke kterému ve skutečnosti nedochází.
- Při ustanovování rovnováhy z výchozího nebo koncového stavu, je změna Gibbsovy energie vždy záporná bez ohledu na to, jestli je standardní reakční Gibbsova energie nulová či kladná.
- Reakce tedy probíhají z výchozího nebo koncového stavu do rovnováhy vždy spontánně.

Cvičení I

1. Určete rovnovážné složení reakční směsi za standardních podmínek pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že standardní Gibbsova reakční energie při 298 K je -0,5; -1,0; -2,5; -5,0 a -10 kcal/mol. Výchozí látkové množství látky A je 0,001 mol. Objem reakční směsi, který je během reakce neměnný, je 1 litr. Dále určete rozsah reakce a poměr koncentrací látky B k látce A. Výsledky diskutujte.



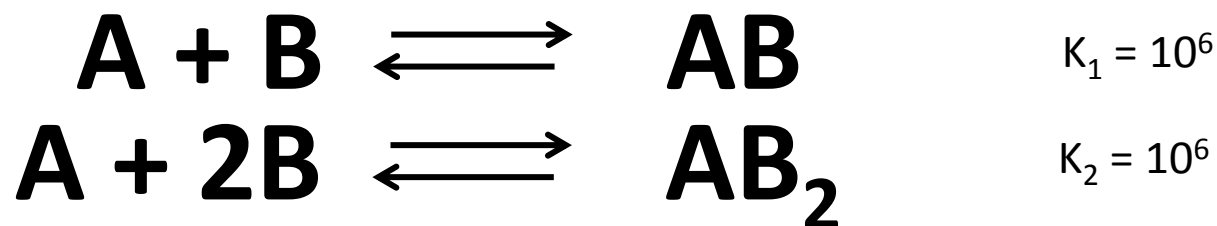
Cvičení II

1. Určete změnu Gibbsovy energie, ke které dojde smísením 500 ml roztoku látky A o látkovém množství $n_A = 0,001$ mol a 500 ml roztoku látky B o látkovém množství $n_B = 0,01$ mol. Objem vzniklé směsi bude 1 l. Látky A a B spolu reagují za vzniku látky C. Reakce je charakterizována rovnovážnou konstantou $K = 10^6$. Objem reakční směsi se v průběhu reakce nemění. Reakční směs považujte za ideální roztok.



Cvičení III

1. Látka A je titrována látkou B při teplotě 298 K. Výchozí koncentrace látky A je $c_{0,A} = 4 \text{ mM}$ a v průběhu titrace se nemění. Určete rovnovážné koncentrace látek A, B, AB a AB_2 jako funkci na $c_{0,B}/c_{0,A}$ v rozsahu od 0 do 2 (tj. do dvojnásobku molárního ekvivalentu). Reakční směs považujte za ideální roztok.



2. Přepočítejte rovnovážné koncentrace látek A, AB a AB_2 na molární zlomky látky A, které zobrazte jako funkci na $c_{0,B}/c_{0,A}$ v rozsahu od 0 do 2 (tj. do dvojnásobku molárního ekvivalentu).

Nastínění řešení cvičení III

1. Napište soustavu rovnic, které jednoznačně popisují složení reakční směsi, což zahrnuje
 - vztahy pro rovnovážné konstanty
 - bilanční rovnice (zohledňují zákon zachování hmoty)
2. Počet rovnic musí být stejný (4), jako je počet určovaných hodnot (4).
3. Rovnice přepište do tvaru

$$\mathbf{y} = f(\mathbf{x})$$

kde \mathbf{x} jsou hledané koncentrace a \mathbf{y} je vektor, který nabývá nulové hodnoty při nalezení řešení soustavy rovnic.

4. Řešení je možné nalézt pomocí metody fsolve v jazyce octave.

$$f(\mathbf{x}) = \mathbf{0}$$

5. Titraci počítejte opět v programu octave pomocí cyklu. Řešení \mathbf{x} z předchozího kroku (předchozí hodnotě $c_{0,B}$) použijte pro novou hodnotu $c_{0,B}$. Výsledné hodnoty koncentrací a molárních zlomků ukládejte do souboru.
6. Pro zobrazení výsledku použijte gnuplot.