

Spontánní procesy

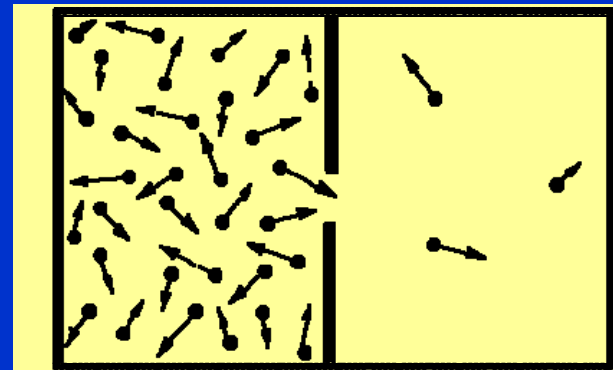
Probíhají bez zásahu z vnějšku

Spontánní proces může být rychlý nebo pomalý

Termodynamika – možnost, spontánnost, směr reakce
– výchozí a konečný stav

Změna entropie

$$\Delta S = S_{\text{konečné}} - S_{\text{výchozí}}$$



Kinetika – rychlost reakce

Entropie, S

Entropie = míra obsazení dostupných energetických stavů, míra tepelných efektů u reverzibilních dějů

Reverzibilní děj = malou změnou podmínek lze jeho směr obrátit

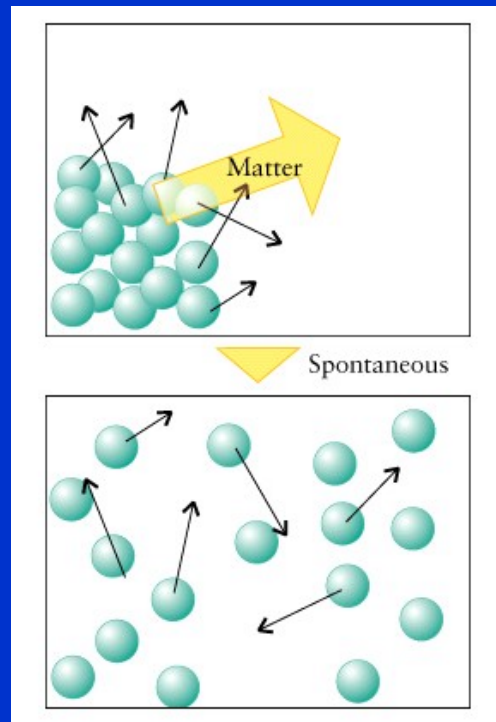
Ireverzibilní děj

Spontánní (samovolné) procesy

- probíhají samovolně bez vnějšího zásahu
- vedou ke zvýšení S vesmíru
- probíhají směrem ke stavům s nejvyšší pravděpodobností
- větší pravděpodobnost rozptylu energie

Spontánní změny

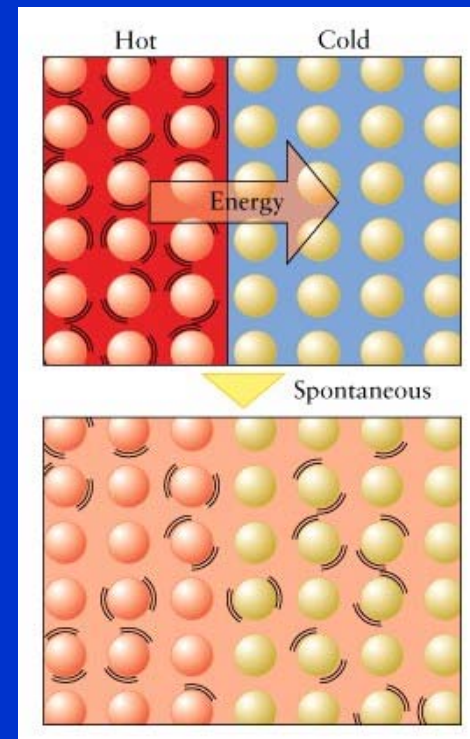
Expanze plynu



samovolně



Přenos tepla



$$\Delta S = R \ln V_{\text{kon}}/V_{\text{vých}}$$

(1 mol ideálního plynu)

$$\Delta S = C_p \ln T_2/T_1$$

Entropie, S



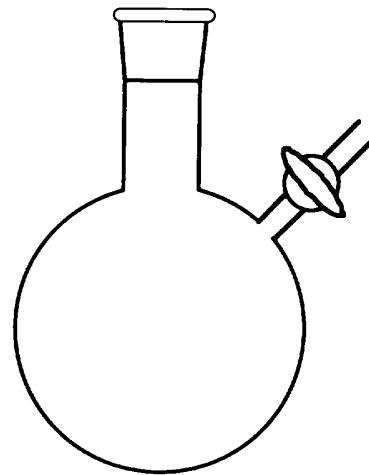
Izolované soustavy atomů a molekul samovolně obsazují všechny dostupné energetické **mikrostavy**, které jsou jim termicky přístupné a přechází do takových uspořádání nebo makrostavů, které poskytují co nejvíce takových mikrostavů.

Spontánní změny se uskutečňují ve směru takových podmínek, při kterých je větší pravděpodobnost rozptylu energie. Po takové spontánní změně, logaritmus poměru počtu dostupných mikrostavů k počtu předchozích mikrostavů je úměrný vzrůstu entropie systému s konstantou R / N_A .



Vesmír, systém, okolí

Vesmír = systém + okolí



Druhý věta (zákon) TD

Entropie vesmíru vzrůstá

Spontánní procesy zvyšují entropii vesmíru

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{okolí}}$$

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} > 0 \text{ spontánní proces}$$

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} < 0 \text{ proces neprobíhá v daném směru}$$

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} = 0 \text{ rovnováha}$$

Abychom zjistili samovolnost procesu, musíme znát

$$\Delta S_{\text{system}} \text{ a } \Delta S_{\text{okolí}}$$

Třetí věta (zákon) TD

Entropie ideálního krystalu při 0 K je rovna **nule**

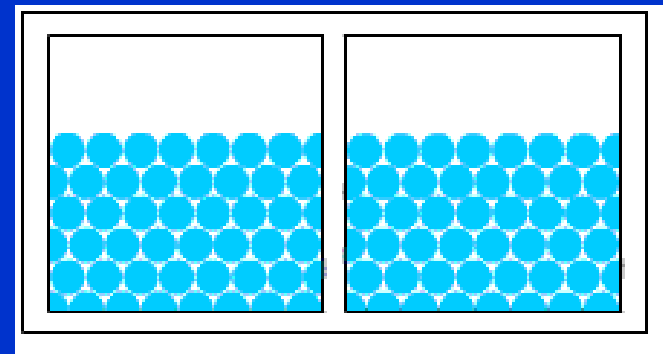
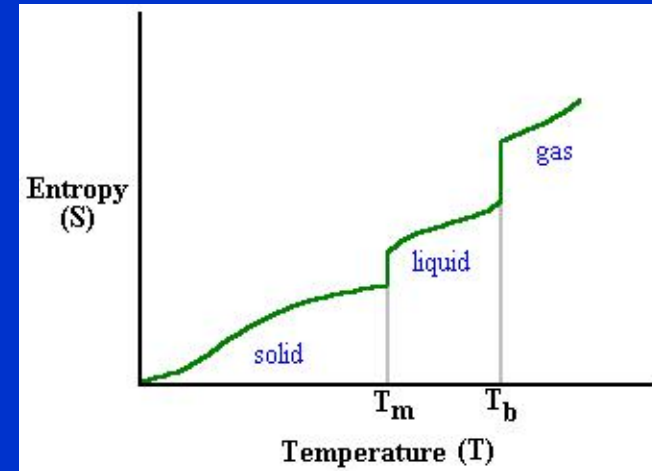
- ideální krystal neexistuje
- 0 K nelze dosáhnout

Referenční stav - perfektní uspořádání
- pohyb, vibrace, rotace ustaly

$$S = k \ln W$$

W = počet mikrostavů systému

$$\text{Při } 0 \text{ K} \quad W = 1, S = 0$$



Boltzmannova rovnice

$$S = k \ln W$$

$$k = R/N_A = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

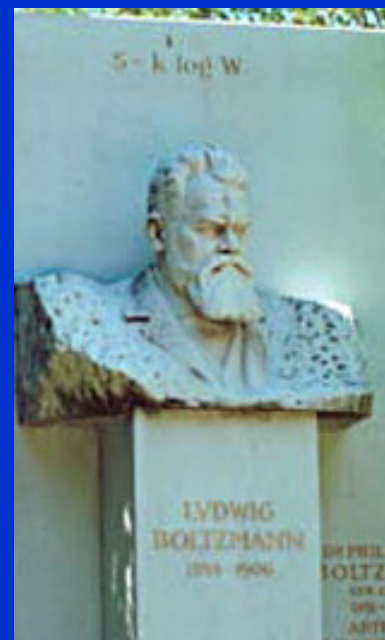
W = počet mikrostavů
systému

Lze určit hodnotu S pro daný stav
(na rozdíl od H nebo U)

5. října 1906 spáchal v Duinu
u Terstu sebevraždu

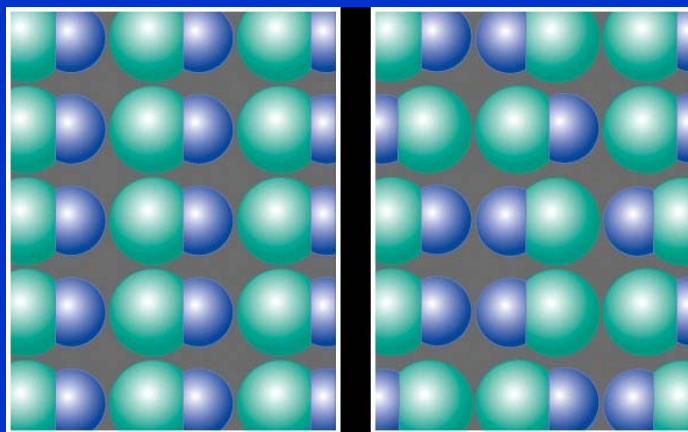


Ludwig Edward Boltzmann



Boltzmannova rovnice

$$S = k \ln (W_{\text{kon}} / W_{\text{vých}})$$



$$T = 0$$

$$T = 273 \text{ K}$$

$$W_{\text{vých}} = 1$$

$$W_{\text{kon}} = ?$$

$$S = 0$$

$$S = 41 \text{ J K}^{-1}$$

k = Boltzmannova konstanta = $1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

W = počet mikrostavů

$$\ln W_{\text{kon}} = S / k = 41 / 1.3807 \cdot 10^{-23} = 10^{24}$$

Standardní entropie

S^0 = Standardní entropie látky při 298 K a 1 bar

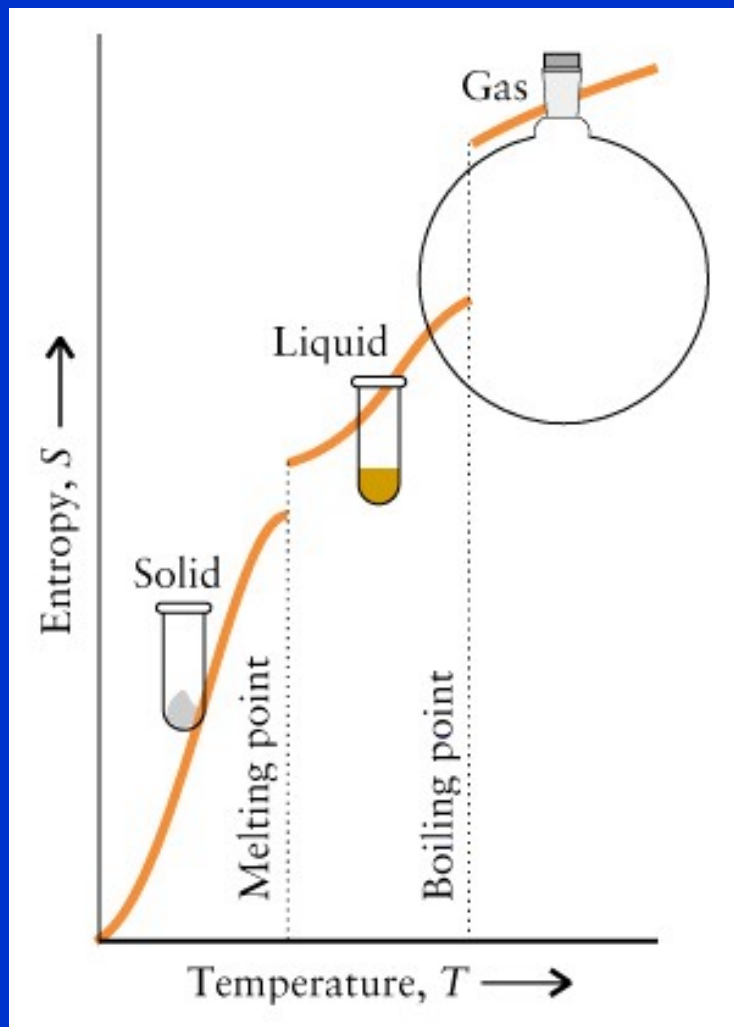
(o kolik se zvýší S látky při ohřátí z 0 K na 298 K)

$$S^0 = \Delta S = S(298 \text{ K}) - S(0 \text{ K})$$

Standardní entropie S^0 látek při 298 K a 1 bar

Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{S}_8(\text{g})$	431	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	189
$\text{SF}_6(\text{g})$	292	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	70
$\text{O}_2(\text{g})$	205	$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	41
$\text{CO}_2(\text{g})$	248	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	93
$\text{CO}(\text{g})$	198	$\text{CaO}(\text{s})$	40
$\text{H}_2(\text{g})$	131	Sn (s) bílý	52
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	240	Sn (s) šedý	44
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	127	$\text{C}(\text{s})$ grafit	6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	161	$\text{C}(\text{s})$ diamant	2

Standardní entropie S^0



Entropie klesá v řadě: $g > l > s$

Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O (g)}$	189
$\text{H}_2\text{O (l)}$	70
$\text{H}_2\text{O (s)}$	41
Na (g)	153
Na (s)	51

Standardní entropie S^0

Rozpouštění

Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CH₃OH (l)	127
CH₃OH (aq)	133
NH₄Cl (s)	94
NH₄Cl (aq)	168

Standardní entropie S^0

Hmotnost molekuly, počet atomů v molekule, počet vibrací a rotací

Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
K (g)	160
Cl ₂ (g)	223
P ₄ (g)	280
As ₄ (g)	289

Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
F ₂ (g)	203
Cl ₂ (g)	223
Br ₂ (g)	245
I ₂ (g)	260

Těžší molekuly mají energetické hladiny blíže, více možných stavů
Slon nadělá více entropie v porcelánu než myš

Standardní entropie S^0

Chemické složení

Složitější molekuly

Látka	$S^0, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
NaCl (s)	74
MgCl₂ (s)	90
AlCl₃ (s)	167

Standardní entropie S^0

Pevné kovalentní vazby – nízká entropie

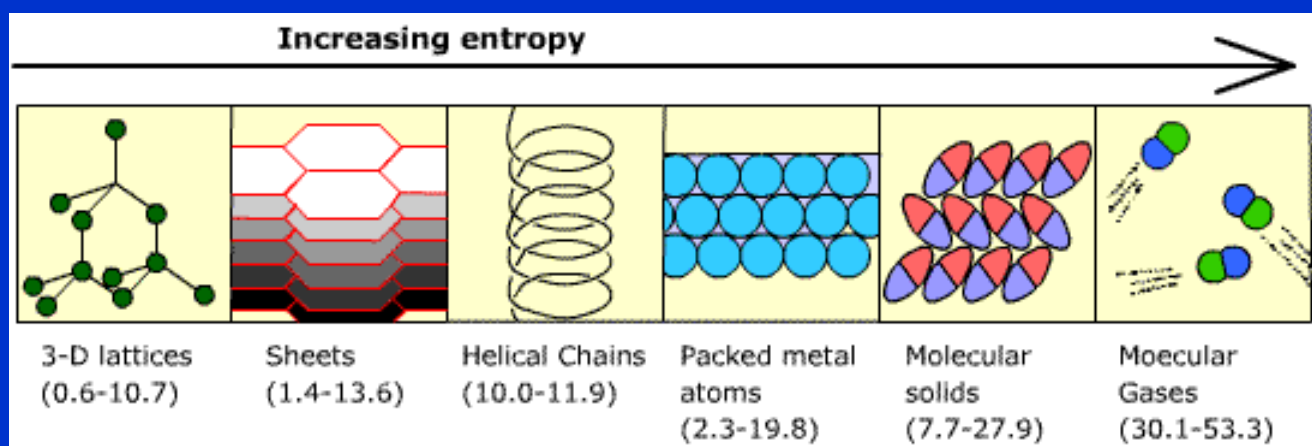
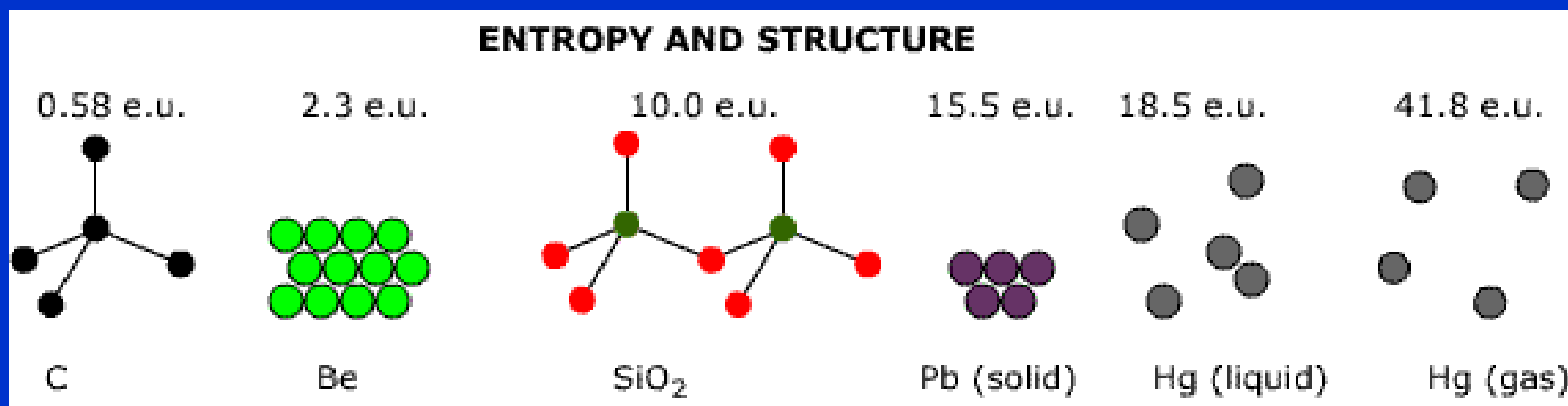
Entropie roste

3D < 2D < 1D < 0D struktury

Látka	S^0 , J K ⁻¹ mol ⁻¹
Sn (s) bílý	52
Sn (s) šedý (diamant)	44
C(s) grafit, 2D	6
C(s) diamant, 3D	2
P ₄ (s) bílý, 0D	44
P ₄ (s) černý 2D	29

Standardní entropie S^0

Symetrie, uspořádanost struktury



Reakční entropie

$$\Delta S^0_{\text{reakční}} = \sum n_{\text{prod}} S^0_{\text{prod}} - \sum n_{\text{vých}} S^0_{\text{vých}}$$

Produkty – Výchozí



$$\Delta S^0_{\text{reakční}} = [2(69.9) + 213.6] - [182.6 + 2(205.0)] = -242.8 \text{ J K}^{-1}$$

$\Delta S^0_{\text{reakční}} < 0$ pro reakce:

Vznikají tuhé nebo kapalné látky z plynů

Zmenšuje se celkový počet molů plynných látek

$\Delta S^0_{\text{reakční}} > 0$ pro reakce:

Vznikají **plynné** látky z tuhých nebo kapalných

Zvětšuje se celkový počet molů plynných látek

Druhý zákon TD

Entropie vesmíru vzrůstá

Spontánní procesy zvyšují entropii vesmíru

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{okolí}}$$

$\Delta S_{\text{vesmíru}} > 0$ spontánní proces

$\Delta S_{\text{vesmíru}} < 0$ proces probíhá v opačném směru

$\Delta S_{\text{vesmíru}} = 0$ rovnováha

Výměna tepla mezi soustavou a okolím

$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{\text{teplo}}{\text{teplota}}$$

pro $p = \text{konst}$

Teplo (okolí) = $-\Delta H$ (soustava)

Přichází (+)

Ztrácí (-)

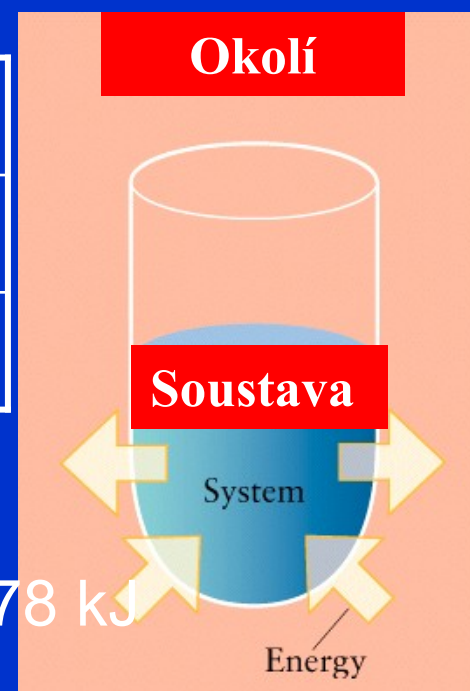
Odebíráno (-)

Přijímá (+)

$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{-\Delta H_{\text{syst}}}{T}$$

Umíme zjistit

ΔH	$\Delta S_{\text{okolí}}$
< 0 exo	> 0 roste
> 0 endo	< 0 klesá



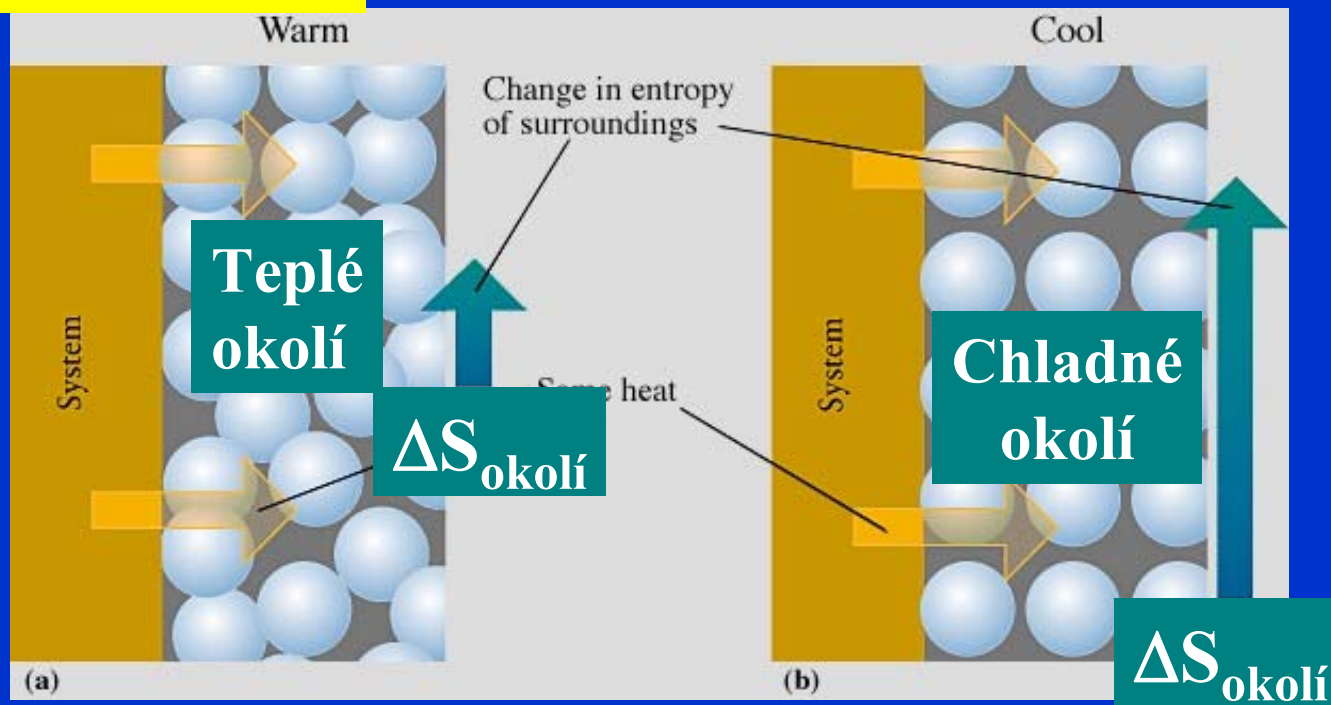
Pro reakci při 298 K



$$\Delta S_{\text{okolí}} = -\Delta H/T = -778 \text{ kJ} / 298 \text{ K} = -2.6 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{-\Delta H}{T}$$

Výměna tepla



Přenos stejného množství tepla při nižší teplotě zvýší relativně více entropii okolí – chladnější okolí je více uspořádané a je pak více rozrušeno

Reakční entropie



$$\Delta S^\circ_r = [S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}) + 3S^\circ\text{H}_2\text{(g)}] - [2S^\circ\text{Fe(s)} + 3S^\circ\text{H}_2\text{O(g)}]$$

$$\Delta S^\circ_r = -141.5 \text{ J K}^{-1}$$

Je tato reakce samovolná při 298 K, je $\Delta S^\circ_{\text{vesmír}} > 0$?

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{okolí}}$$

$$\Delta S^\circ_r = \Delta S^\circ_{\text{system}} = -141.5 \text{ J K}^{-1}$$

Samovolnost reakce

$$\Delta S^\circ_{\text{okolí}} = -\Delta H^\circ_{\text{sys}}/T = -\Delta H^\circ_r/T$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_r = & \Delta H^\circ_f(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2(\text{g})) \\ & - 2\Delta H^\circ_f(\text{Fe}(\text{s})) - 3\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -100 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{okolí}} = -\Delta H^\circ_{\text{sys}}/T = 336 \text{ J K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ_{\text{vesmír}} = & \Delta S^\circ_{\text{sys}} + \Delta S^\circ_{\text{okolí}} \\ = & -141.5 + 336 = 194.0 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

Reakce je samovolná při 298 K, $\Delta S^\circ_{\text{vesmír}} > 0$

Entropie fázových přeměn



$$\Delta S_{\text{okolí}}^0 = \frac{-\Delta H_{\text{výparné}}}{T_{\text{var}}}$$



$$\Delta S_{\text{okolí}}^0 = \frac{-\Delta H_{\text{tání}}}{T_t}$$

Entropie fázových přeměn



Fázové přeměny jsou **rovnovážné** procesy při nichž $\Delta S^\circ_{\text{vesmíru}} = 0$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{syst}} &= S^\circ(\text{H}_2\text{O(g)}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O(l)}) = 195.9 \text{ J K}^{-1} - 86.6 \text{ J K}^{-1} \\ &= 109.1 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{H}_2\text{O(l)} \text{ 1 mol} = 18 \text{ g} \sim 18 \text{ cm}^3$$

$$\text{H}_2\text{O(g)} \text{ 1 mol} = 31 \text{ litrů při } 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{okolí}} = -\Delta H_{\text{výparné}} / T = -40.7 \text{ kJ} / 373 \text{ K} = -109.1 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{vesmíru}} = \Delta S^\circ_{\text{syst}} + \Delta S^\circ_{\text{okolí}} = 0$$

Druhý zákon TD

$$\Delta S_{\text{vesmír}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{okolí}}$$

$$\Delta S_{\text{vesmír}} = \Delta S_{\text{sys}} + \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T}$$

Spontánní procesy a Gibbsova volná energie

Reakce je samovolná (spontánní) když $\Delta S_{\text{vesmíru}} > 0$

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} = \Delta S_{\text{systém}} + \Delta S_{\text{okolí}} = \Delta S_{\text{systém}} - \Delta H_{\text{syst}}/T > 0$$

Vynásobit $-T$

Násobení -1 obrátí nerovnost

$$\Delta H - T\Delta S_{\text{syst}} < 0$$

$\Delta G \equiv$ Gibbsova volná energie
($= -T\Delta S_{\text{vesmíru}}$)

$$\Delta G = \Delta H_{\text{syst}} - T\Delta S_{\text{syst}}$$

Když ΔG je negativní, reakce je spontánní !

Gibbsova volná energie

1. ΔG je stavová funkce
2. ΔG° je Gibbsova volná energie za standardních podmínek
 - 298 K
 - 1 bar pro plyny
 - 1 mol l⁻¹ koncentrace
3. ΔG° tabelovány



$$\Delta G^\circ_{\text{sluč}}(\text{N}_2\text{O}) = 104.18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Výchozí látky jsou stabilnější než produkty
Kinetické faktory stability N₂O

Standardní slučovací Gibbsova volná energie

$\Delta G^\circ_{\text{sluč}}$ lze vypočítat z $\Delta H^\circ_{\text{sluč}}$ a S°



$$\Delta H^\circ_{\text{sluč}} = \Delta H_r^\circ = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{C}(\text{grafit})) - S^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta S^\circ = 213.60 - 5.74 - 205.00 = 2.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{sluč}} = \Delta H^\circ_{\text{sluč}} - T\Delta S^\circ_{\text{sluč}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{sluč}} = -393.5 - (298)(2.86) = -394.360 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Standardní slučovací Gibbsova volná energie

$$\Delta G^\circ_{\text{sluč}}$$

Table 17.5 Standard free energies of formation at 25°C*

Substance	ΔG_f° , kJ/mol
Gases	
ammonia, NH ₃	-16.45
carbon dioxide, CO ₂	-394.4
nitrogen dioxide, NO ₂	+51.3
water, H ₂ O	-228.6
Liquids	
benzene, C ₆ H ₆	+124.3
ethanol, C ₂ H ₅ OH	-174.8
water, H ₂ O	-237.1
Solids	
calcium carbonate, CaCO ₃ [†]	-1128.8
silver chloride, AgCl	-109.8

*Additional values are given in Appendix 2A.

[†]Calcite.

ΔG^0_{reak} vypočtená z $\Delta G^0_{\text{sluč}}$

$$\Delta G^0_{\text{reak}} = \sum n_{\text{prod}} \Delta G^0_{\text{sluč}}(\text{prod}) - \sum n_{\text{vých}} \Delta G^0_{\text{sluč}}(\text{vých})$$



$$\Delta G^0 = c\Delta G^0_{\text{sluč}}(C) + d\Delta G^0_{\text{sluč}}(D) - a\Delta G^0_{\text{sluč}}(A) - b\Delta G^0_{\text{sluč}}(B)$$



$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{\text{sluč}}(\text{N}_2\text{O}) + \Delta G^0_{\text{sluč}}(\text{NO}_2) - 3\Delta G^0_{\text{sluč}}(\text{NO})$$

$$\Delta G^0_{\text{reak}} = 104.18 + 51.29 - 3(86.55) = -104 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vliv teploty na ΔG^0

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

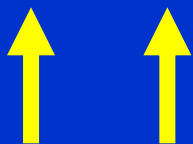
$\Delta H^0 + \Delta S^0 + \Delta G^0$ Negativní při vysoké T

$\Delta H^0 + \Delta S^0 - \Delta G^0$ Pozitivní při všech T

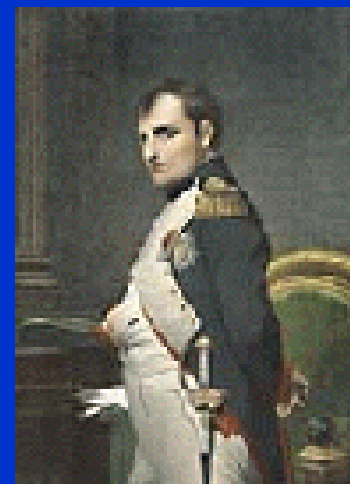
$\Delta H^0 - \Delta S^0 + \Delta G^0$ Negativní při všech T

$\Delta H^0 - \Delta S^0 - \Delta G^0$ Negativní při nízké T

ΔH^0	ΔS^0	Vliv teploty na ΔG^0	Příklad
+	+	Reakce je samovolná při vysoké T, opačný směr při nízké T	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$
+	-	ΔG^0 pozitivní při všech T. Reakce je samovolná v opačném směru při všech T.	$3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{O}_3(\text{g})$
-	+	ΔG^0 je negativní při všech T. Reakce je samovolná při všech T.	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
-	-	Reakce je samovolná při nízké T, opačný směr při vysoké T Rozpustnost plynů	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$



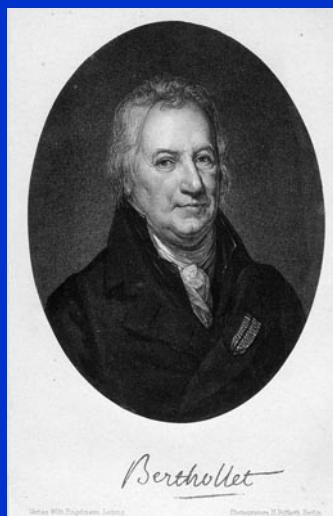
Chemická rovnováha



V laboratoři



Natron na březích slaných jezer v Egyptě



C. L. Berthollet
(1748-1822)

Přebytek produktu může obrátit průběh chemické reakce

Reverzibilní reakce



Reakční kvocient Q

Vratná reakce: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

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

 Nerovnovážné koncentrace

Q = Reakční kvocient

Ukazuje, jak daleko se dostala reakce od výchozích látek k produktům

Na začátku reakce např.:

$$\begin{aligned} [A] &= [B] = 1 \text{ M} \\ [C] &= [D] = 0 \end{aligned}$$

$$Q = 0/1 \rightarrow 0$$

Úplná reakce:

$$\begin{aligned} [A] &= [B] = 0 \\ [C] &= [D] = 1 \text{ M} \end{aligned}$$

$$Q = 1/0 \rightarrow \infty$$

(pro $a = b = c = d = 1$)

Vliv složení na ΔG

Jeden z nejdůležitějších vztahů v chemii !

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad Q = \text{Reakční kvocient}$$



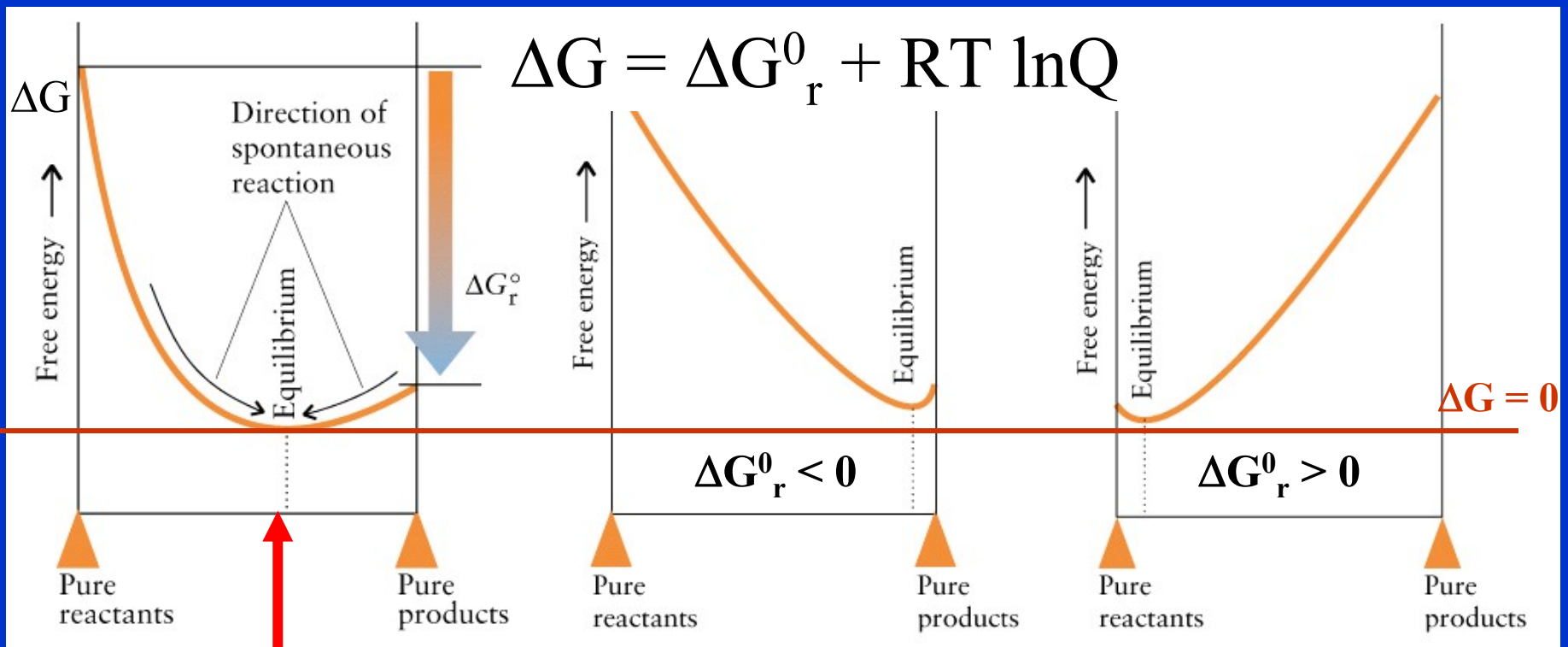
NO = 0.3 atm ; N₂O = 2 atm ; NO₂ = 1 atm Kterým směrem reakce poběží ?

$$Q_P = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}} P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}}^3} = \frac{(2)(1)}{(0.3)^3} = 74.1$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = -104.0 + (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K}) \ln (74.1)$$

$\Delta G = -93.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ Reakce je samovolná ve směru doprava
ještě více NO se rozloží na produkty₃₆

Vliv složení na ΔG



$$Q = K$$

V rovnováze $\Delta G = 0$

ΔG^0 a rovnovážná konstanta K

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

V rovnováze $\Delta G = 0$ a pak $Q = K$

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

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$



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

Rovnovážné koncentrace

Reakční kvocient Q a rovnovážná konstanta K

$Q = K$. Systém je v rovnováze, žádná změna nenastane.

$Q > K$. Koncentrace produktů je větší než odpovídá rovnováze. Část produktů se musí přeměnit zpět na výchozí látky, aby se dosáhlo rovnováhy. Posun reakce doleva.

$Q < K$. Koncentrace výchozích látek je větší než odpovídá rovnováze. Posun reakce doprava, aby se dosáhlo rovnováhy musí výchozí látky zreagovat na produkty.

ΔG^0 a rovnovážná konstanta K



$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{-(-104,000)}{(8.314)(298)}} = 1.8 \times 10^{18}$$

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^1 [\text{N}_2\text{O}]^1}{[\text{NO}]^3}$$

ΔG^0 a rovnovážná konstanta K

ΔG^0	K	V rovnováze převládají ($\Delta G = 0$)
< 0	> 1	produkty
> 0	< 1	výchozí
$= 0$	$= 1$	

Rovnovážná konstanta K

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

K je funkcí pouze teploty

Čisté fáze (l, s) se ve výrazu nevyskytují, neovlivní rovnováhu

Koncentrace rozpouštědla se neuvažuje

K je bezrozměrná veličina,

koncentrace vztaženy na standardní stav 1 M

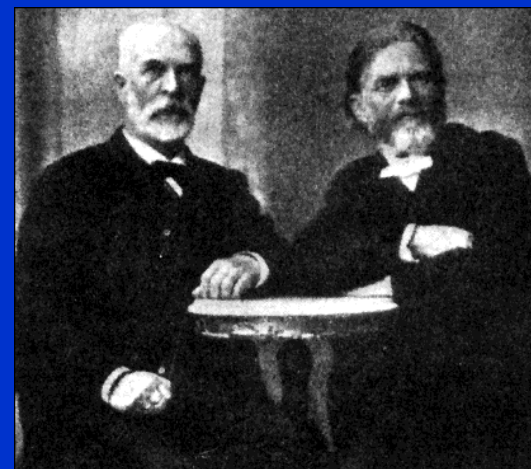
Guldberg-Waagův zákon

1864 zákon o působení aktivní hmoty



$$K = \frac{[C]_{\text{rovn}}^c [D]_{\text{rovn}}^d}{[A]_{\text{rovn}}^a [B]_{\text{rovn}}^b}$$

K = rovnovážná konstanta



Cato Maximilian Guldberg (1836-1902)

Peter Waage (1833-1900)

Guldberg-Waagův zákon



Obrácení rovnice, $K_{\text{nová}} = 1/K$



Násobení rovnice konstantou $K_{\text{nová}} = (K)^n$

Součet chemických rovnic

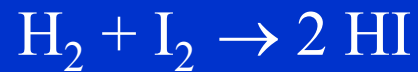
$$K = K_1 \times K_2$$

Guldberg-Waagův zákou

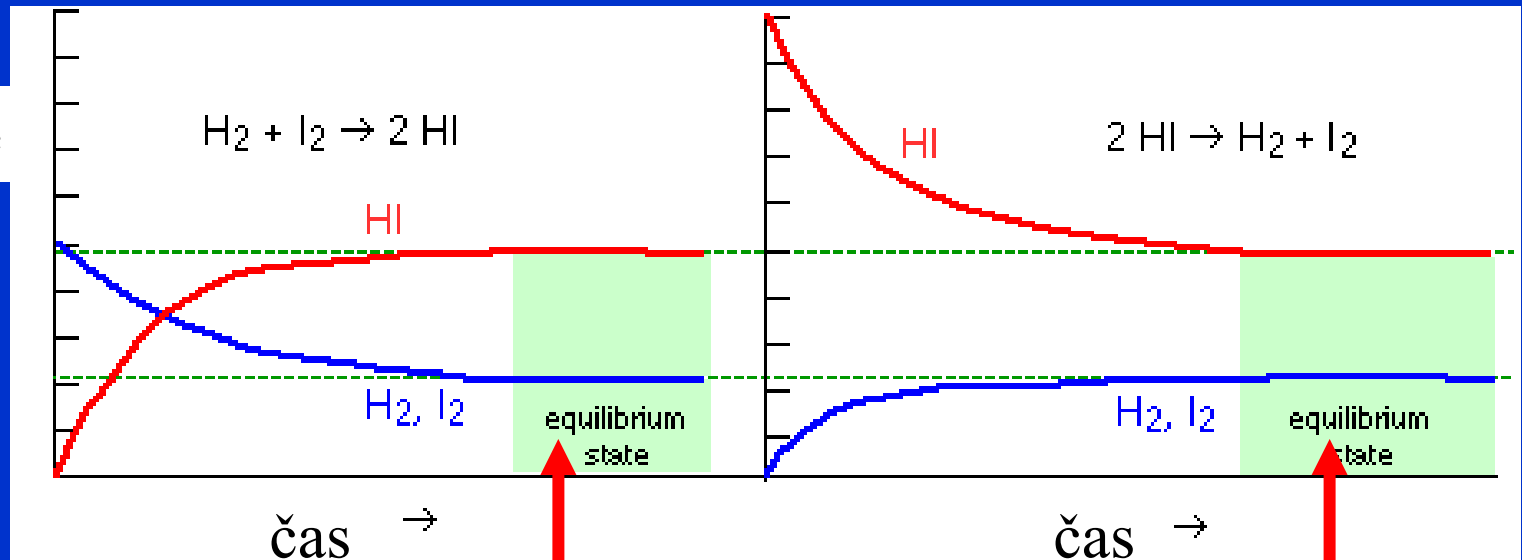


$$K_3 = (K_1 \times K_2)^{1/2} = \sqrt{K_1 K_2}$$

Ustálení chemické rovnováhy



koncentrace



Rovnovážné
koncentrace

Rovnovážné
koncentrace

LeChatelierův princip

Princip pohyblivé rovnováhy

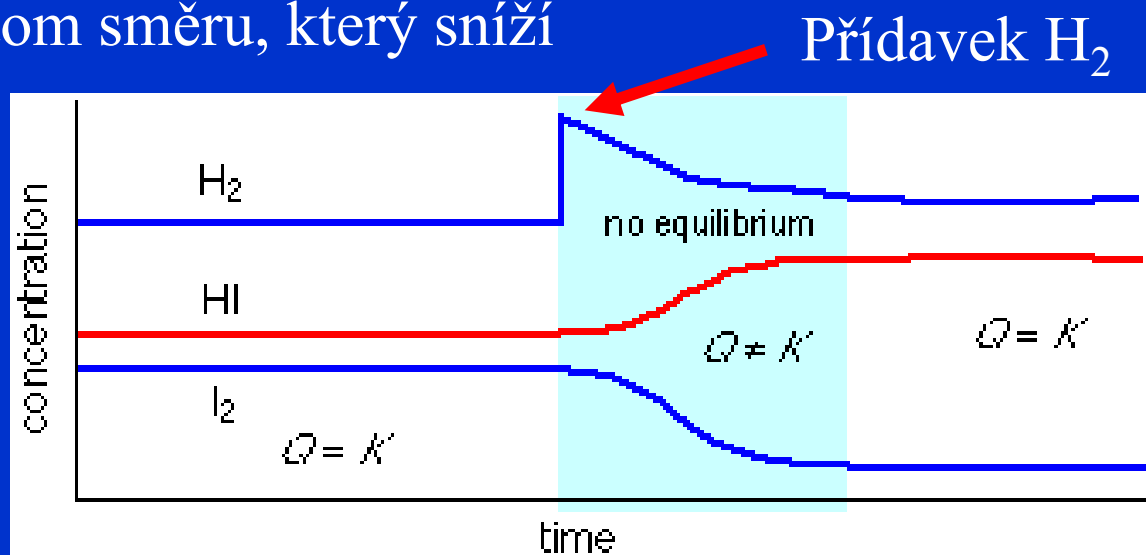
Termodynamicky reverzibilní reakce

V rovnováze přítomny produkty i výchozí

Pokud dojde v systému, který se nachází v rovnováze, ke změně teploty, tlaku nebo látkového množství reagujících látek, bude tendence k reakci v tom směru, který sníží efekt této změny.



Henri LeChâtelier
(1850-1936)



Vliv přidavku na reakční rovnováhu

K se nemění



sušicí látka pohlcuje vodu, posun doprava



plynný HCl uniká ze soustavy, posun doprava



přídavek inertu N_2 , neúčastní se reakce, **nemění** se počet molů, beze změny

Vliv přidavku na reakční rovnováhu

K se nemění



přídavek N_2 za konst. V , beze změny – inert neovlivní

přídavek N_2 za konst. p , V roste, mění se počet molů plynu, zředění, posun doprava

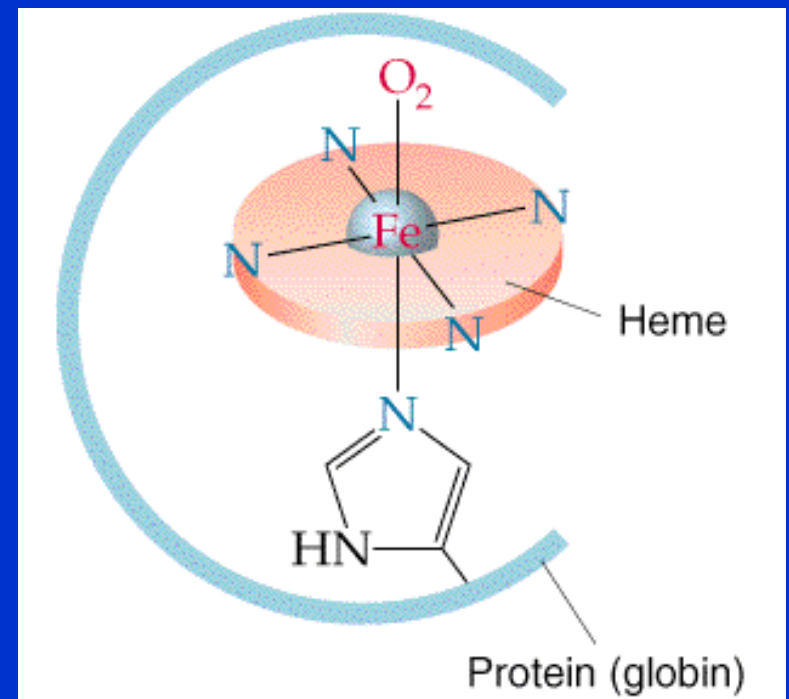


vodní pára uniká ze soustavy, posun doprava



Přídavek Cl^- , posun doleva, snížení rozpustnosti

Přenos kyslíku a CO₂



Vliv tlaku na reakční rovnováhu

Důležité pro reakce u nichž se mění počet molů plynných látek



K se nemění

$$\Delta n_{\text{g}} = (n_{\text{prod}} - n_{\text{vých}}) = 1 - 2 = -1$$

V na polovinu, p 2x větší

Zvýšení tlaku posune reakci doprava

$$Q = \frac{1}{2} K$$



stlačení



posun reakce



ustavení
rovnovážných
koncentrací

Vliv tlaku na reakční rovnováhu



K se nemění

Rozpustnost CaCO_3 vzrůstá s tlakem.

Dno Atlantiku je pokryto vrstvou CaCO_3 ze schránek uhynulých mikroorganismů

Dno Tichého oceánu (hlubší) není pokryto vrstvou CaCO_3 , pod určitou hloubkou 4-6 km (nízká teplota, vysoký tlak, CO_2) se CaCO_3 rozpouští



Vliv tlaku na reakční rovnováhu



- reakce je exothermní
- snižuje se počet molů plynných látek

podle LeChatelierova principu bude výtěžek maximální při vysokém tlaku a nízké teplotě

při nízké teplotě je ale reakce velmi pomalá
použití Fe katalyzátoru pro urychlení

Podmínky

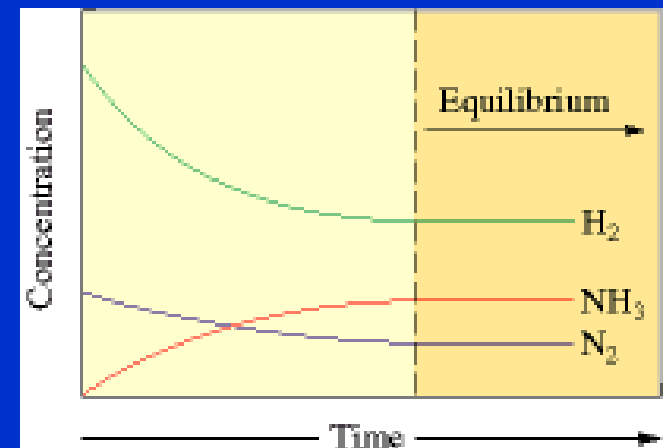
20-100 MPa a 400-600 °C



Fritz Haber

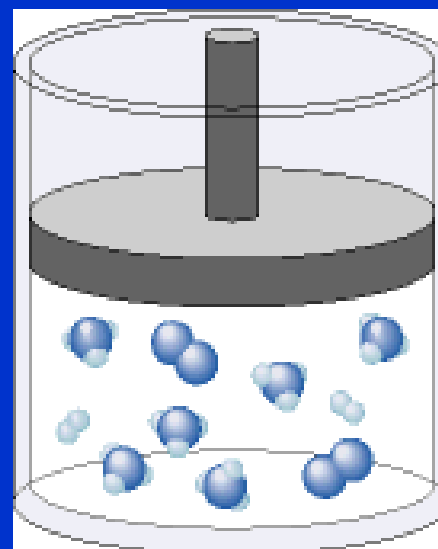
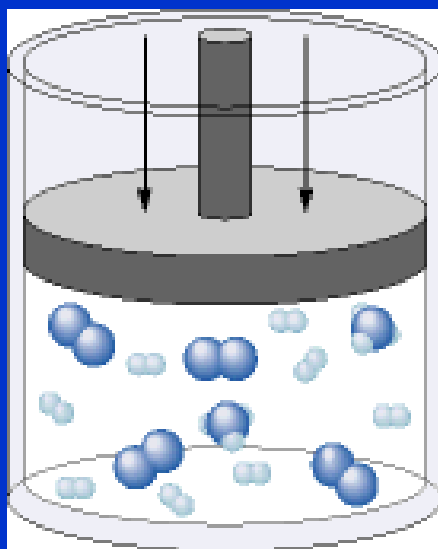
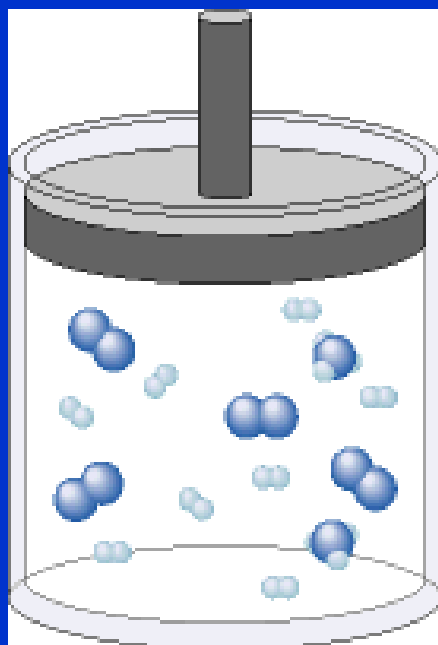
(1868-1934)

NP za chemii 1918



Vliv tlaku na reakční rovnováhu

K se nemění



Key:



Rovnovážná konstanta

$$pV = nRT \quad p = (n/V)RT = cRT$$

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \text{Parciální tlaky}$$



$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{(c_{\text{N}_2})(c_{\text{H}_2}^3)} \\ &= \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{RT}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{RT}\right)^3} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2}^3)} \times \frac{\left(\frac{1}{RT}\right)^2}{\left(\frac{1}{RT}\right)^4} \\ &= \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2}^3)} (RT)^2 \\ &= K_p (RT)^2 \end{aligned}$$

Rovnovážná konstanta



$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (l + m) - (j + k)$$

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{(P_C^l)(P_D^m)}{(P_A^j)(P_B^k)} = \frac{(C_C \times RT)^l (C_D \times RT)^m}{(C_A \times RT)^j (C_B \times RT)^k} \\ &= \frac{(C_C^l)(C_D^m)}{(C_A^j)(C_B^k)} \times \frac{(RT)^{l+m}}{(RT)^{j+k}} = K(RT)^{(l+m)-(j+k)} \\ &= K(RT)^{\Delta n} \end{aligned}$$

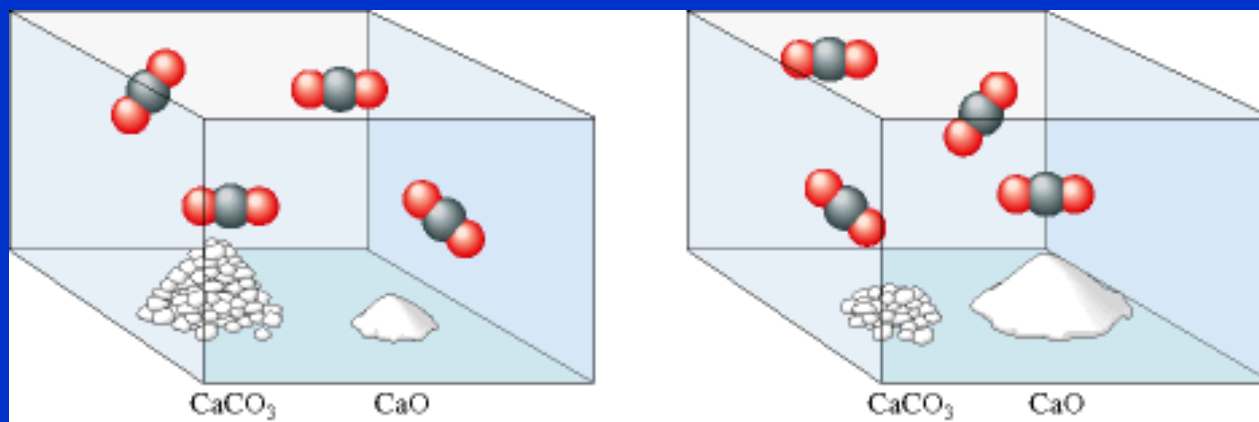
Heterogenní rovnováhy



$$K = [\text{CO}_2][\text{CaO}] / [\text{CaCO}_3] = [\text{CO}_2] = p(\text{CO}_2)$$

Aktivita (koncentrace) čistých kapalin a tuhých látek je konstantní a neobjeví se v K.

$[\text{CaO}] = [\text{CaCO}_3] = \text{konst.}$ Příklad: nic nemění



Heterogenní rovnováhy



$$K = [\text{H}_2]^2[\text{O}_2] \quad K_p = p^2(\text{H}_2) p(\text{O}_2)$$



$$K = [\text{H}_2]^2[\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}]^2 \quad K_p = p^2(\text{H}_2) p(\text{O}_2) / p^2(\text{H}_2\text{O})$$

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

Vliv teploty na K

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

K se mění s T

Porovnat K při T_1 a T_2 (K_1 a K_2)

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

van't Hoffova rovnice

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Vliv teploty na reakční rovnováhu



$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Exothermní reakce se chlazením

$$T_2 < T_1$$

posune doprava = K vzroste, $K_2 > K_1$

Teplo jako produkt exothermní reakce



Vliv teploty na exothermní rovnováhu



Exothermní reakce, výtěžek klesá s rostoucí T

	T, K	K	
Roste T ↓	500	90	Klesá K a výtěžek ↓
	600	3	
	700	0.3	
	800	0.04	

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Vliv teploty na endothermní rovnováhu



Endothermní reakce se zahříváním posune doprava

$$T_2 > T_1$$

K vzroste, $K_2 > K_1$, $K = p(\text{CO}_2)$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Teplo jako reaktant endothermní reakce



Výpočet rovnovážné koncentrace



$$K = 1.15 \cdot 10^2 = [\text{HF}]^2 / [\text{H}_2][\text{F}_2]$$

$$[\text{H}_2]_0 = 1.00 \text{ M} \quad [\text{F}_2]_0 = 2.00 \text{ M} \quad [\text{HF}]_0 = 0$$

	$\text{H}_2(g)$	$\text{F}_2(g)$	$2\text{HF}(g)$
Počáteční	1.00	2.00	0
Změna	$-x$	$-x$	$+2x$
Rovnovážná	$1.00 - x$	$2.00 - x$	$2x$

$$K = 1.15 \cdot 10^2 = [\text{HF}]^2 / [\text{H}_2][\text{F}_2] = (2x)^2 / (1.00 - x)(2.00 - x)$$

Výpočet rovnovážné koncentrace

$$x_{1,2} = [-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}] / 2a$$

Kořeny

$$x_1 = 2.14 \text{ mol l}^{-1} \text{ a } x_2 = 0.968 \text{ mol l}^{-1}$$

Použijeme

$$x_2 = 0.968 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{H}_2] = 1.000 \text{ M} - 0.968 \text{ M} = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

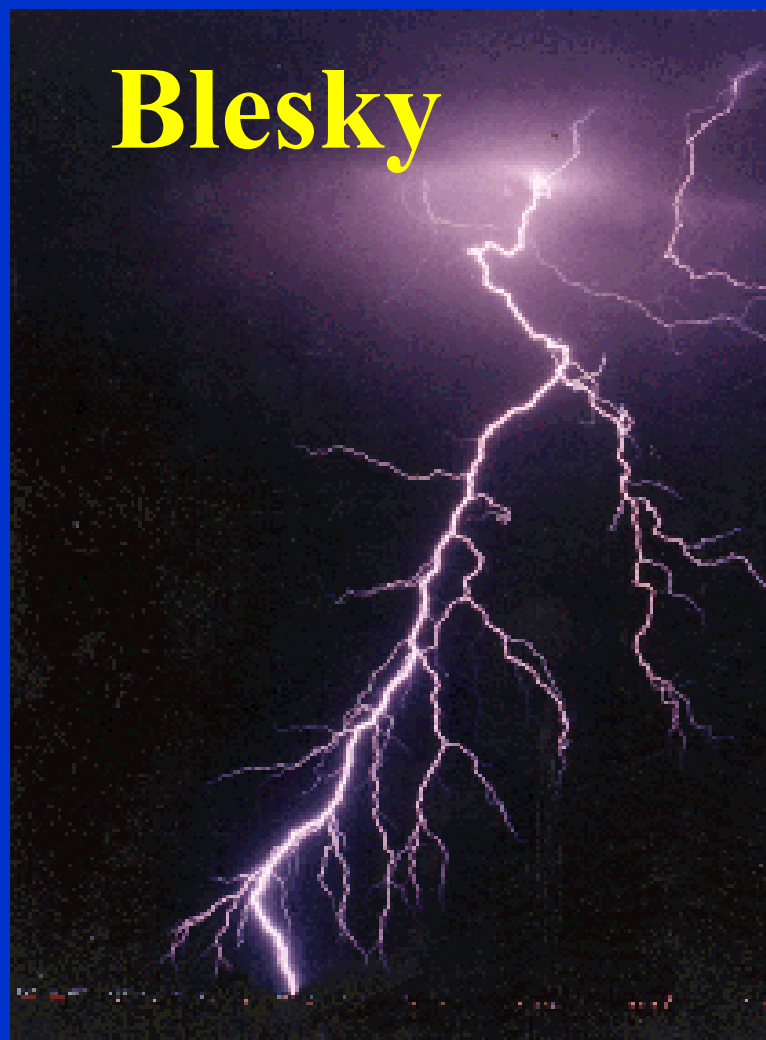
$$[\text{F}_2] = 2.000 \text{ M} - 0.968 \text{ M} = 1.032 \text{ M}$$

$$[\text{HF}] = 2 (0.968 \text{ M}) = 1.936 \text{ M}$$

Vliv teploty na reakční rovnováhu



$$\Delta H_r^\circ = 180.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Mimo průmyslové procesy, jsou blesky největším zdrojem znečištění atmosféry oxidy dusíku (NO_x) a (NO_3^-)



Gibbsova volná energie při 298 K

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

Slučovací $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ = 0$ pro N_2 a O_2

$$\Delta G_f^\circ (\text{NO}) = 86.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{NO}) = 90.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Reakční

$$\Delta H_r^\circ = 2 (90.3) - 0 - 0 = 180.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 2 (86.6) - 0 - 0 = 173.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp (-\Delta G^\circ/RT) = \exp (-173.2 \cdot 10^3 / 8.314 \times 298) = 4.33 \cdot 10^{-31}$$

Za normální teploty rovnováha velmi posunuta k výchozím látkám

$$K_{\text{eq}} = P_{\text{NO}}^2 / P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}$$

Když $P_{\text{N}_2} = 0.8 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$

$$P_{\text{NO}} = \sqrt{(K_{\text{eq}} 0.8 \times 0.2)} = 2.63 \cdot 10^{-16} \text{ atm}$$

Pro 2000 K

Předpoklad: ΔH a ΔS jsou nezávislé na teplotě

$$\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ - 298 \times \Delta S^\circ$$

$$173.2 = 180.6 - 298 \times \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 25.3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 25.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{pozor J a kJ})$$

$$\Delta G^T \approx \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 180.7 - 2000 \times 25.3 \cdot 10^{-3} = 130.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{(2000)} \approx 130.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= P_{\text{NO}}^2 / P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2} = \exp(-\Delta G^\circ / RT) \\ &= \exp(-130.1 \cdot 10^3 / 8.314 \times 2000) = 4.00 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

$$p_{\text{celk}} = 1.00 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}} = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ atm} = [0.8 \% \text{ obj.}]$$

Pro 2500 K

$$K_{\text{eq}} = 3.4 \cdot 10^{-3} \quad [\text{NO}] = 2.3\% \text{ obj.}$$

Parní reformování zemního plynu

Teploty varu:

$\text{CH}_4 = -161\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O} = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CH}_3\text{OH} = 65^\circ$, $\text{H}_2 = -253^\circ\text{C}$

Vliv zvýšení tlaku

Teplota	Reakce	Δn_g	posun
50°	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$	0	ne
75°	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	+1	doleva
120°	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	0	ne

Změna tenze par vody s teplotou



$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

van't Hoffova rovnice

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{p_T}{p_{\text{var}}} = \ln p_T = \frac{\Delta H^0_{\text{výp}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{var}}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$P_{\text{var}} = 1 \text{ atm}$$

Tenze vodní páry při 50 °C = 323 K

Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\ln P_T = \frac{40.66 \text{ J mol}^{-1}}{8.315 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{323 \text{ K}} \right) = -2.03$$

$$P_{323} = e^{-2.03} = 0.131 \text{ atm}$$

Experimentální hodnota = 0.122 atm