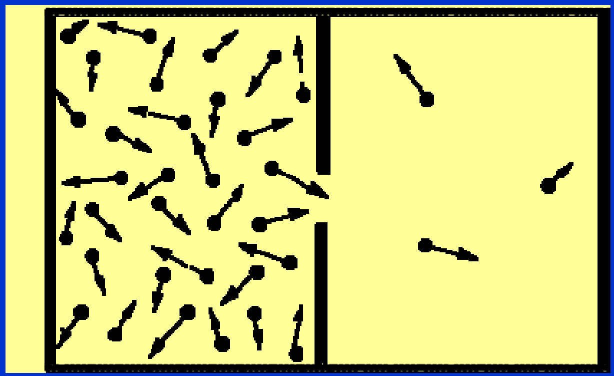
Spontánní procesy

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

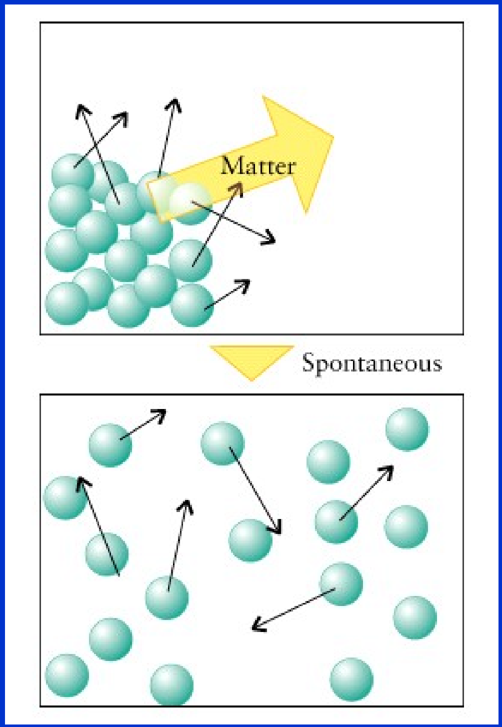
Ireverzibilní děj = expanze do vakua, tání ledu při laboratorní teplotě

Spontánní (samovolné) procesy

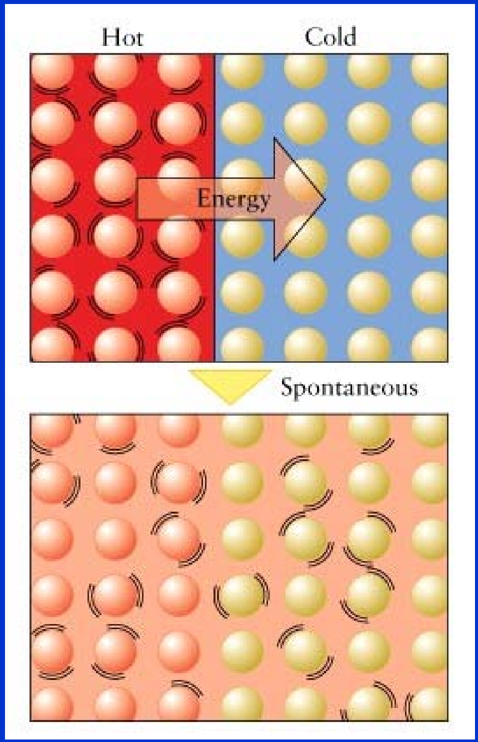
- probíhají samovolně bez vnějšího zásahu
- vedou ke zvýšení S vesmíru
- probíhají směrem ke stavům s nejvyšší pravděpodobností
- větší pravděpodobnost rozptylu energie

Spontánní změny

Expanze plynu



Přenos tepla



samovolně

$\Delta S = R \ln V_{kon}/V_{vých}$
(1 mol ideálního plynu)

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

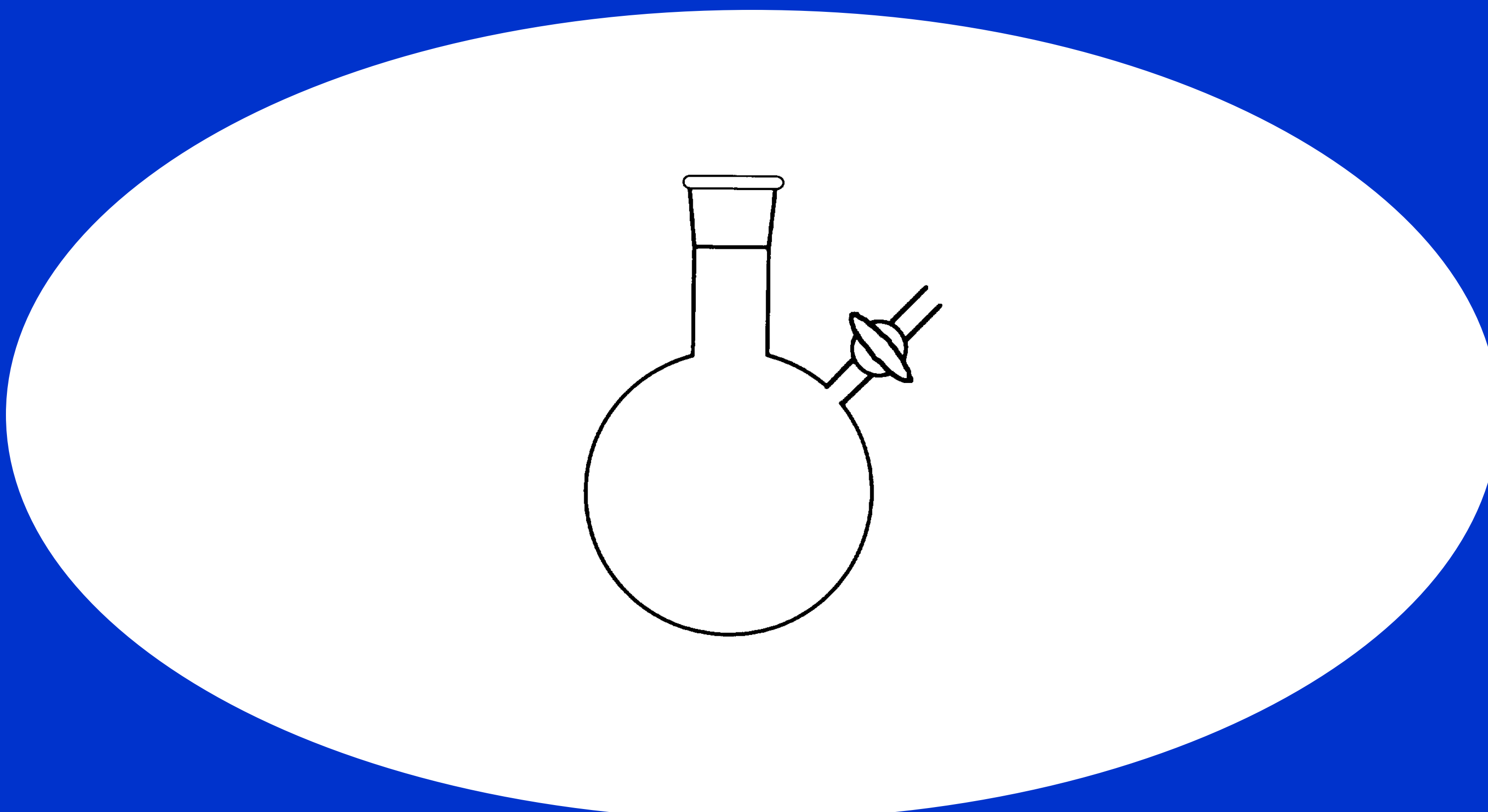
Entropie, S

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

$$\Delta S_{\mathbf{vesmíru}} = \Delta S_{\mathbf{systém}} + \Delta S_{\mathbf{okolí}}$$

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

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

$\Delta S_{vesmíru} = 0$ rovnováha

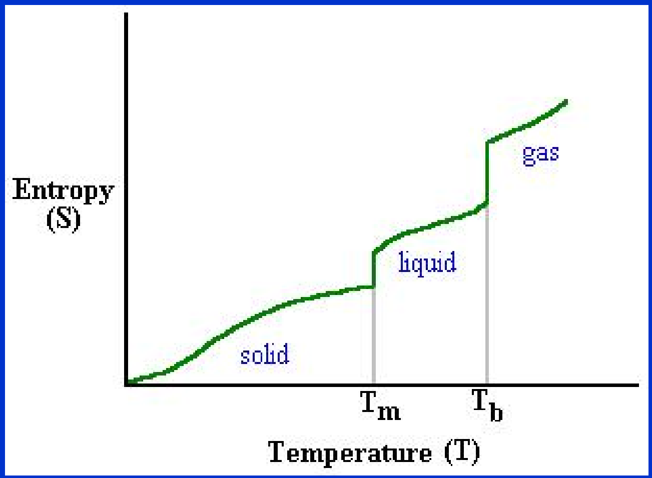
Abychom zjistili samovolnost procesu, musíme znát $\Delta S_{systém}$ a $\Delta S_{okolí}$

“There’s as many formulations of the second law as there have been discussions of it.”

There’s as many versions of the second law as there are thermodynamicists

Třetí věta (zákon) TD

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



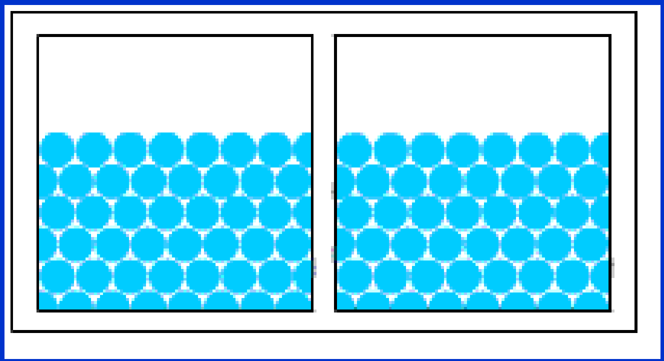
- ideální krystal neexistuje
- 0 K nelze dosáhnout

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

$S = k \ln W$

W = počet mikrostavů systému

Při 0 K $W = 1$, $S = 0$



Boltzmannova rovnice

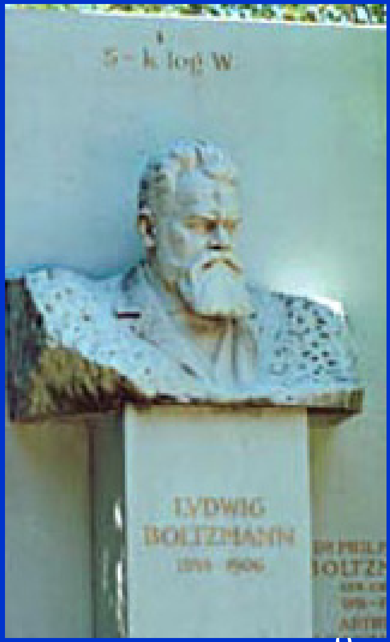
$S = k \ln W$

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

W = počet mikrostavů systému

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

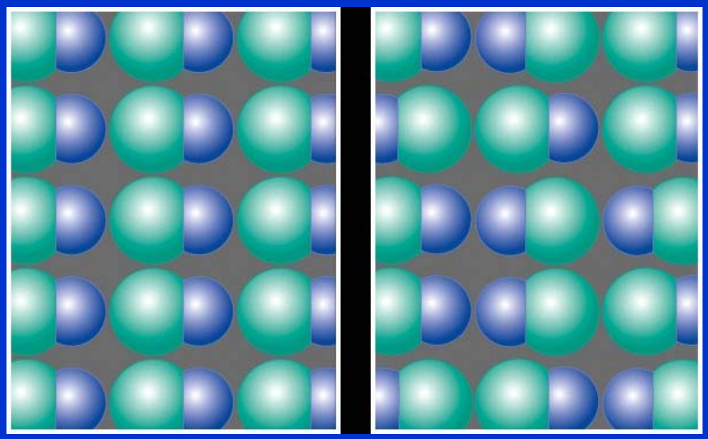
Ludwig Edward Boltzmann



5. října 1906 spáchal v Duinu u Terstu sebevraždu

Boltzmannova rovnice

$$S = k \ln \frac{W_{kon}}{W_{vých}}$$



$T = 0$ | $T = 273\ K$

$W_{vých} = 1$ | $W_{kon} = ?$

$S = 0$ | $S = 41\ J\ K^{-1}$

k = Boltzmannova konstanta = $1.3807\ \ 10^{-23}\ J\ K^{-1}$
W = počet mikrostavů

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

Standardní entropie

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

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

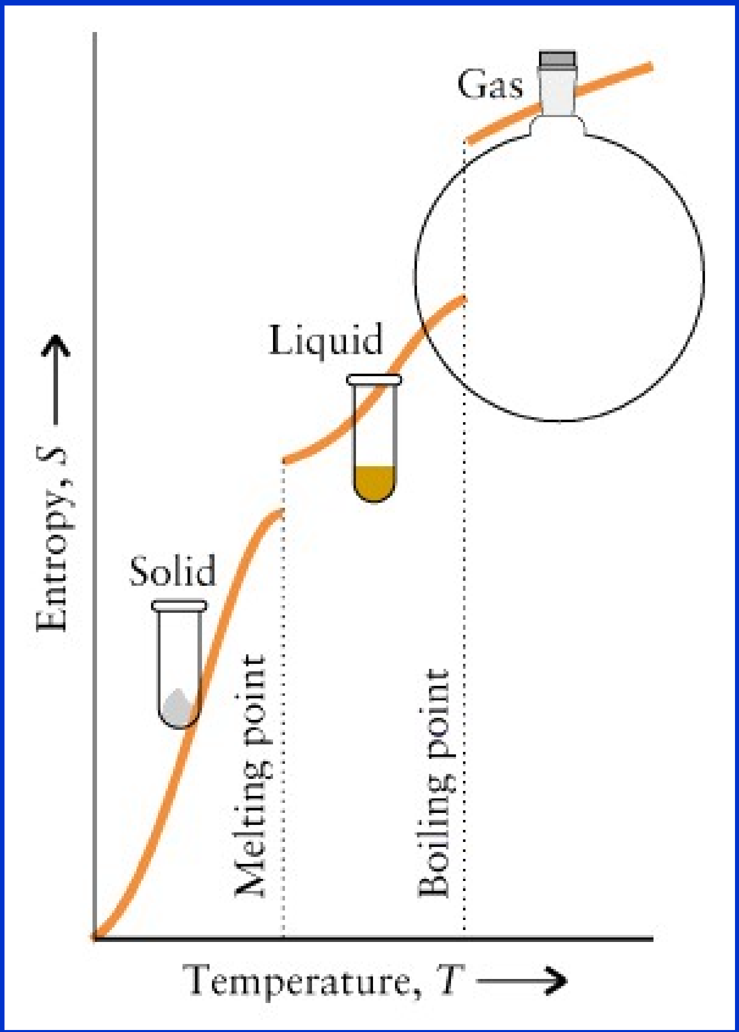
$S^0 = \Delta S = S\ (298\ K) - S\ (0\ K)$

$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

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

Látka	S^0, $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$	Látka	S^0, $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
S_8 (g)	431	H_2O (g)	189
SF_6 (g)	292	H_2O (l)	70
O_2(g)	205	H_2O (s)	41
CO_2(g)	248	$CaCO_3$(s)	93
CO(g)	198	CaO(s)	40
H_2 (g)	131	Sn (s) bílý	52
CH_3OH (g)	240	Sn (s) šedý	44
CH_3OH (l)	127	C(s) grafit	6
C_2H_5OH (l)	161	C(s) diamant	2

Standardní entropie S^0



Entropie klesá v řadě: g > l > s

Látka	S^0, $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
H_2O (g)	189
H_2O (l)	70
H_2O (s)	41
Na (g)	153
Na (s)	51

Standardní entropie S^0

Rozpouštění

Látka	S^0, J K^{-1} mol^{-1}
CH_3OH (l)	127
CH_3OH (aq)	133
NH_4Cl (s)	94
NH_4Cl (aq)	168

Standardní entropie S^0

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

Látka	S^0, J K^{-1} mol^{-1}
K (g)	160
Cl_2 (g)	223
P_4 (g)	280
As_4 (g)	289

Látka	S^0, J K^{-1} 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, J K^{-1} mol^{-1}
NaCl (s)	74
$MgCl_2$ (s)	90
$AlCl_3$ (s)	167

Standardní entropie S^0

Pevné kovalentní vazby – nízká entropie

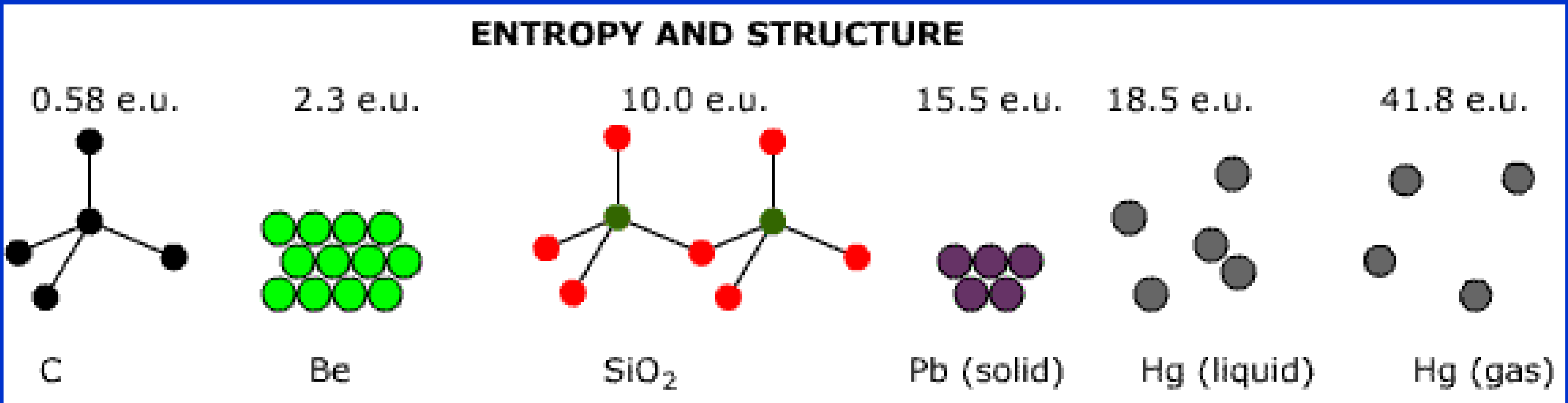
Entropie roste

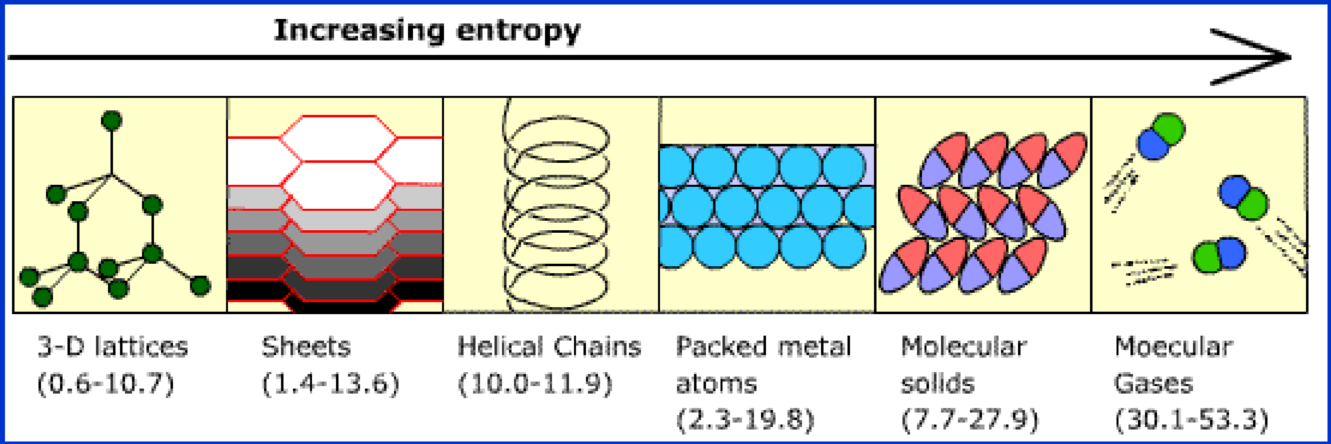
3D < 2D < 1D < 0D struktury

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

$\Delta S^0_{reakční} = \Sigma\, n_{prod}\, S^0_{prod} - \Sigma\, n_{vých}\, S^0_{vých}$

Produkty – Výchozí

$CH_4(g) + 2\, O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\, H_2O(l)$

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

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

Vznikají tuhé nebo kapalné látky z plynů

Zmenšuje se celkový počet molů plynných látek

$\Delta S^0_{reakční} > 0$ 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

$$\Delta S_{\mathbf{vesmíru}} = \Delta S_{\mathbf{systém}} + \Delta S_{\mathbf{okolí}}$$

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

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

$\Delta S_{vesmíru} = 0$ rovnováha

Výměna tepla mezi soustavou a okolím

$$\Delta S_{okolí} = \frac{\text{Teplo (okolí)}}{\text{Teplota}}$$

pro p = konst

Teplo (okolí) = – ΔH (soustava)

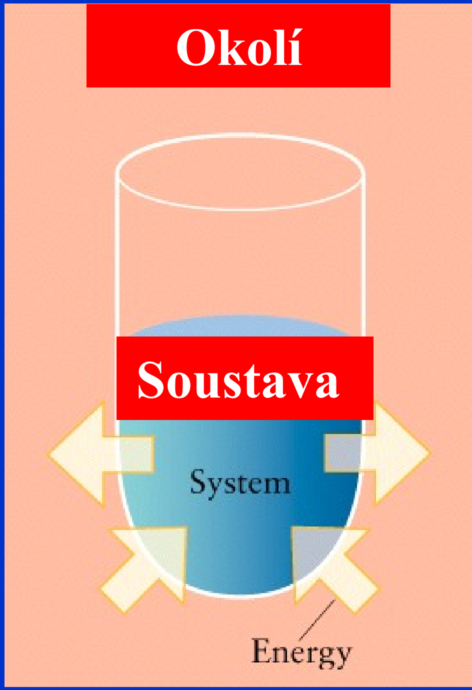
Přichází (+) Ztrácí (−)

Odebíráno (−) Přijímá (+)

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

Umíme zjistit

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



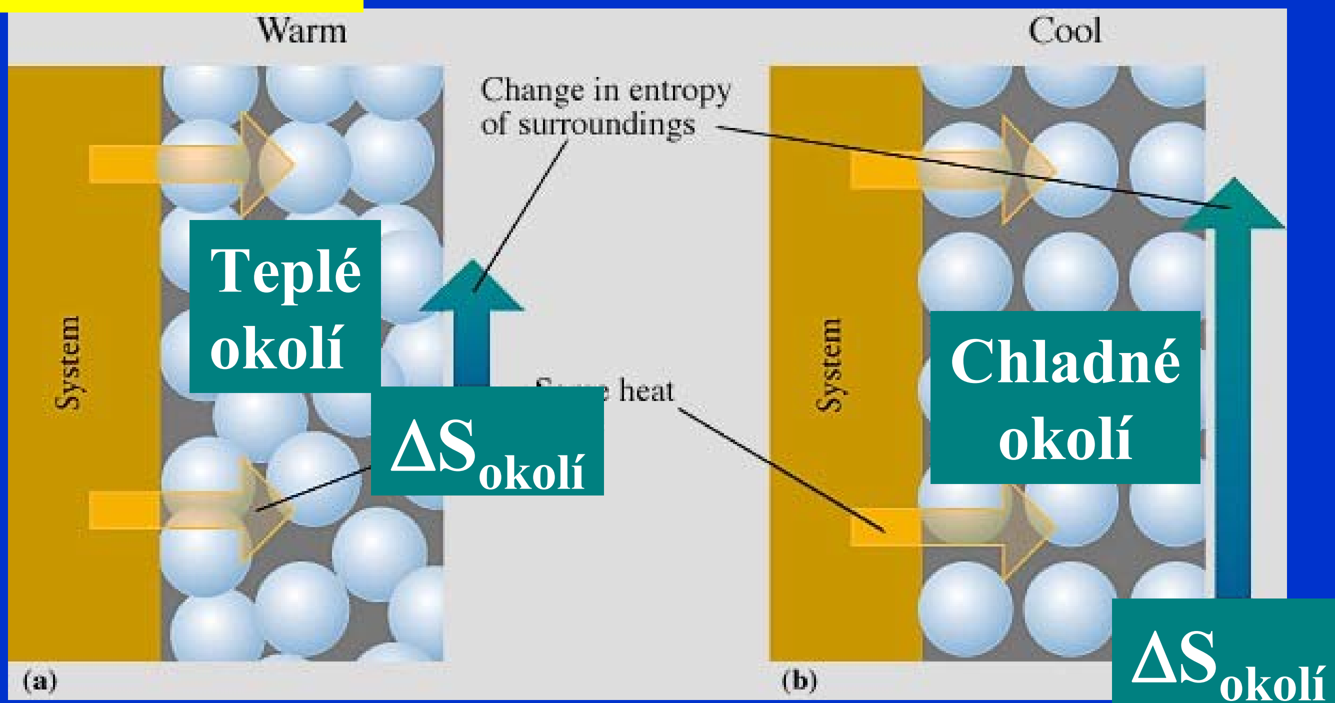
Pro reakci při 298 K

$Sb_4O_6(s) + 6C(s) \rightarrow 4Sb(s) + 6CO_2(g)$ ΔH = 778 kJ

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

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

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

$$2Fe(s) + 3H_2O(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 3H_2(g)$$

$$\Delta S°_r = [S°(Fe_2O_3(s) + 3S°H_2(g)] - [2S°Fe(s) + 3S°H_2O(g)]$$

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

Je tato reakce samovolná při 298 K, je $\Delta S°_{vesmír} > 0$?

$$\Delta S_{vesmíru} = \Delta S_{systém} + \Delta S_{okolí}$$

$$\Delta S°_r = \Delta S°_{system} = -141.5 \text{ J K}^{-1}$$

Samovolnost reakce

$$\Delta S°_{okolí} = -\Delta H°_{sys}/T = -\Delta H°_r/T$$

$$\Delta H°_r = \Delta H°_f(Fe_2O_3(s)) + 3\Delta H°_f(H_2(g))$$
$$- 2\Delta H°_f(Fe\,(s)) - 3\,\Delta H°_f(H_2O(g)) = -100\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta S°_{okolí} = -\Delta H°_{sys}/T = 336\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$

$$\Delta S°_{vesmír} = \Delta S°_{sys} + \Delta S°_{okolí}$$
$$= -141.5 + 336 = 194.0\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$

Reakce je samovolná při 298 K, $\Delta S°_{vesmír} > 0$

Entropie fázových přeměn

$H_2O(l) \leftrightarrows H_2O(g)$ při 373 K

$$\Delta S^0_{okolí} = \frac{-\Delta H_{výparné}}{T_{\mathrm{var}}}$$

$H_2O(s) \leftrightarrows H_2O(l)$ při 273 K

$$\Delta S^0_{okolí} = \frac{-\Delta H_{tání}}{T_t}$$

Entropie fázových přeměn

$H_2O(l) \leftrightarrows H_2O(g)$ při 373 K

Fázové přeměny jsou **rovnovážné** procesy při nichž **$\Delta S°_{vesmíru} = 0$**

$$\Delta S°_{syst} = S°(H_2O(g)) - S°(H_2O(l)) = 195.9 \text{ J K}^{-1} - 86.6 \text{ J K}^{-1}$$
$$= 109.1 \text{ J K}^{-1}$$

$H_2O(l)$ 1 mol = 18 g ~ 18 cm^3

$H_2O(g)$ 1 mol = 31 litrů při 100 °C

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

$$\Delta S°_{vesmíru} = \Delta S°_{syst} + \Delta S°_{okolí} = 0$$

Druhý zákon TD

$$\Delta S_{\mathbf{vesmír}} = \Delta S_{\mathbf{systém}} + \Delta S_{\mathbf{okolí}}$$

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

Spontánní procesy a Gibbsova volná energie

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

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

Vynásobit $-T$

Násobení –1 obrátí nerovnost

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

$\Delta G \equiv$ Gibbsova volná energie

$(= -T\Delta S_{vesmíru})$

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

Když ΔG je negativní, pak reakce je spontánní !

Gibbsova volná energie

1. ΔG je stavová funkce

2. $\Delta G°$ je Gibbsova volná energie za standardních podmínek
   - 298 K
   - 1 bar pro plyny
   - 1 mol l^{-1} koncentrace

3. $\Delta G°$ tabelovány

$$\frac{1}{2}\, O_2\,(g) + N_2(g) \leftrightarrows N_2O\,(g)$$

$$\Delta G°_{sluč}(N_2O) = 104.18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Výchozí látky jsou stabilnější než produkty

Kinetické faktory stability N_2O

Standardní slučovací Gibbsova volná energie

(při 25 °C)

$\Delta G°_{luč}$

Látka	$\Delta G°_{sluč}$, kJ mol^{-1}
NH_3	– 16.45
CO_2	– 394.4
NO_2	+ 51.3
H_2O (g)	– 228.6
H_2O (l)	– 237.1
C_6H_6	+ 124.3
C_2H_5OH	– 174.8
AgCl	– 109.8
$CaCO_3$	– 1128.8

Standardní slučovací Gibbsova volná energie

$\Delta G°_{sluč}$ lze vypočítat z $\Delta H°_{sluč}$ a $S°$

$$C(grafit) + O_2(g) \leftrightarrows CO_2(g)$$

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

$$\Delta S° = S° (CO_2(g)) - S° (C(grafit)) - S° (O_2(g))$$
$$\Delta S° = 213.60 - 5.74 - 205.00 = 2.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G°_{sluč} = \Delta H°_{sluč} - T\Delta S°_{sluč}$$

$$\Delta G°_{sluč} = -393.5 - (298)(2.86\ 10^{-3}) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

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

$$aA + bB \leftrightarrows cC + dD$$

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

$$3\,NO(g) \leftrightarrows N_2O(g) + NO_2(g) \qquad \Delta G^0 = ?$$

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{sluč}\,(N_2O) + \Delta G^0_{sluč}\,(NO_2) - 3\Delta G^0_{sluč}\,(NO)$$

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

Vliv teploty na ΔG^0

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

ΔH^0 +	ΔS^0 +	ΔG^0	Negativní při vysoké T
ΔH^0 +	ΔS^0 –	ΔG^0	Pozitivní při všech T
ΔH^0 –	ΔS^0 +	ΔG^0	Negativní při všech T
ΔH^0 –	ΔS^0 –	ΔG^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**	$H_2(g) + I_2(g) \leftrightarrows 2\,HI(g)$
+	–	**ΔG^0 positivní při všech T. Reakce je samovolná v opačném směru při všech T.**	$3O_2(g) \leftrightarrows 2\,O_3(g)$
–	+	**ΔG^0 je negativní při všech T.** **Reakce je samovolná při všech T.**	$2H_2O_2(l) \leftrightarrows 2\,H_2O(l) + O_2(g)$
–	–	**Reakce je samovolná při nízké T, opačný směr při vysoké T** **Rozpustnost plynů**	$NH_3(g) + HCl(g) \leftrightarrows NH_4Cl(s)$

Chemická rovnováha

C. L. Berthollet
(1748-1822)

V laboratoři

$Na_2CO_3 + CaCl_2 \rightarrow CaCO_3 + 2\ NaCl$

Natron na březích slaných jezer v Egyptě

$CaCO_3 + 2\ \mathbf{NaCl} \rightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$

Přebytek produktu může obrátit průběh chemické reakce

Reverzibilní reakce

$Na_2CO_3 + CaCl_2 \rightleftarrows CaCO_3 + 2\ NaCl$

Reakční kvocient Q

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

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

Nerovnovážné koncentrace umocněné na stechiometrické koeficienty

Q = Reakční kvocient

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

Na začátku reakce např.: [A] = [B] = 1 M
[C] = [D] = 0

$Q = 0/1 \rightarrow 0$

Úplná reakce: [A] = [B] = 0
[C] = [D] = 1 M

$Q = 1/0 \rightarrow \infty$
(pro a = b = c = d = 1)

Vliv složení na ΔG

Jeden z nejdůležitějších vztahů v chemii !

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

$3NO(g) \leftrightarrows N_2O(g) + NO_2(g)$ $\Delta G^0 = -104 \text{ kJ mol}^{-1}$

NO = 0.3 atm ; N_2O = 2 atm ; NO_2 = 1 atm Kterým směrem reakce poběží ?

$$Q_P = \frac{P_{N2O}P_{NO2}}{P_{NO}^3} = \frac{(2)(1)}{(0.3)^3} = 74.1$$

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

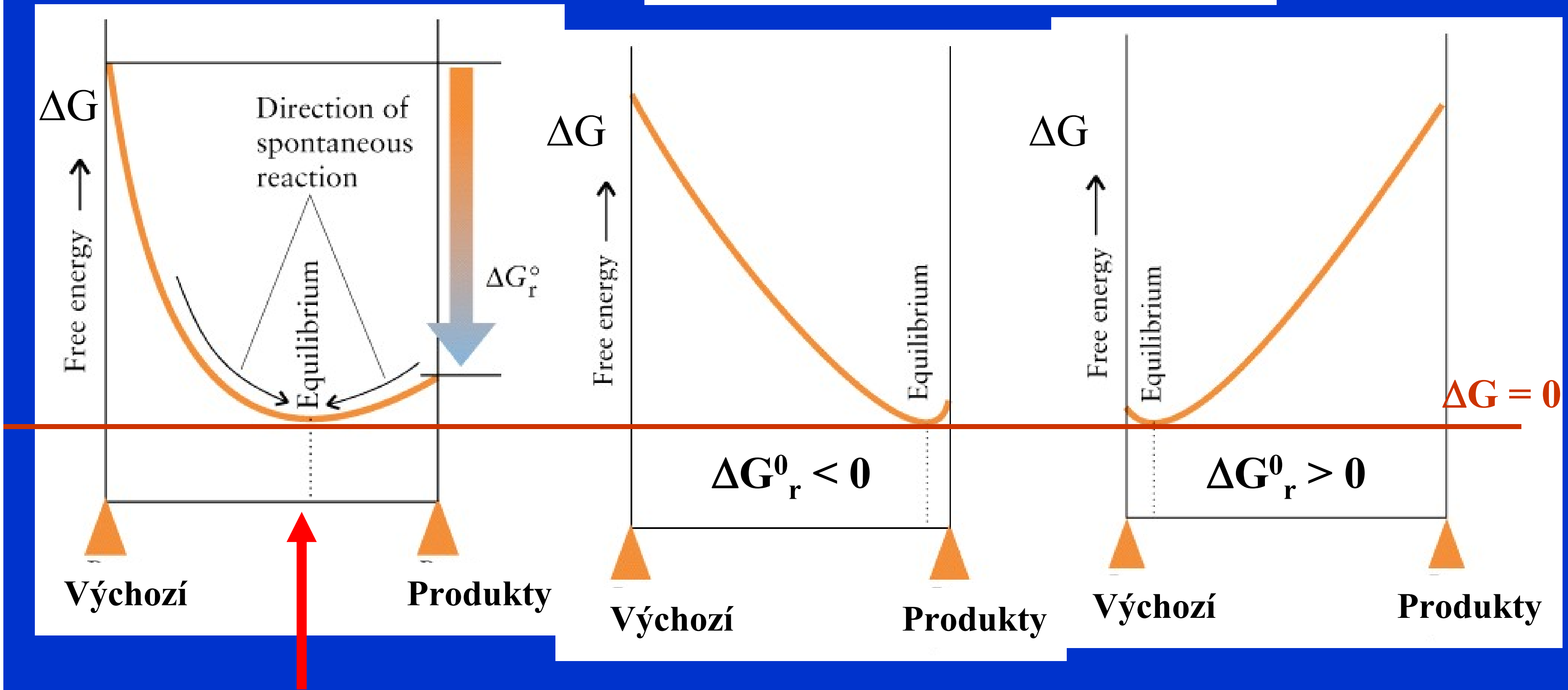
$\Delta G = -93.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ Reakce je samovolná ve směru doprava

ještě více NO se rozloží na produkty

Vliv složení na ΔG

aA + bB ⇆ cC + dD

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



Q = K

V rovnováze ΔG = 0

ΔG^0 a rovnovážná konstanta K

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

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

$$\boxed{\mathbf{\Delta G^0 = - RT \ln K}}$$

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

$aA + bB \leftrightarrows cC + dD$

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

Rovnovážné koncentrace

Reakční kvocient Q a rovnovážná konstanta K

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

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

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

$3NO(g) \leftrightarrows N_2O(g) + NO_2(g)$ $\Delta G^0 = -104$ kJ mol^{-1}

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

$$K = \frac{\left[NO_2\right]^1 \left[N_2O\right]^1}{\left[NO\right]^3}$$

ΔG^0 a rovnovážná konstanta K

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

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

Rovnovážná konstanta K

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

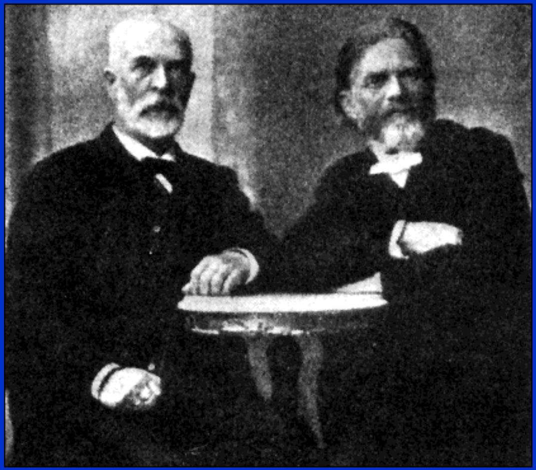
K je funkcí pouze teploty
Čisté fáze (l, s) se ve výrazu nevyskytují, neovlivní rovnováhu
Koncentrace rozpouštědla se neuvažuje
K je bezrozměrná veličina,
koncentrace vztaženy na standardní stav 1 M

Guldberg-Waagův zákon

1864 zákon o působení aktivní hmoty

$$aA + bB \leftrightarrows cC + dD$$

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



K = rovnovážná konstanta

Cato Maximilian Guldberg (1836-1902)

Peter Waage (1833-1900)

Guldberg-Waagův zákon

$cC + dD \leftrightarrows aA + bB$

Obrácení rovnice, $K_{nová} = 1/K$

$ncC + ndD \leftrightarrows naA + nbB$

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

Součet chemických rovnic

$K = K_1 \times K_2$

Guldberg-Waagův zákon

$2\,NO_2 \leftrightarrows 2\,NO + O_2$ $\quad K_1$

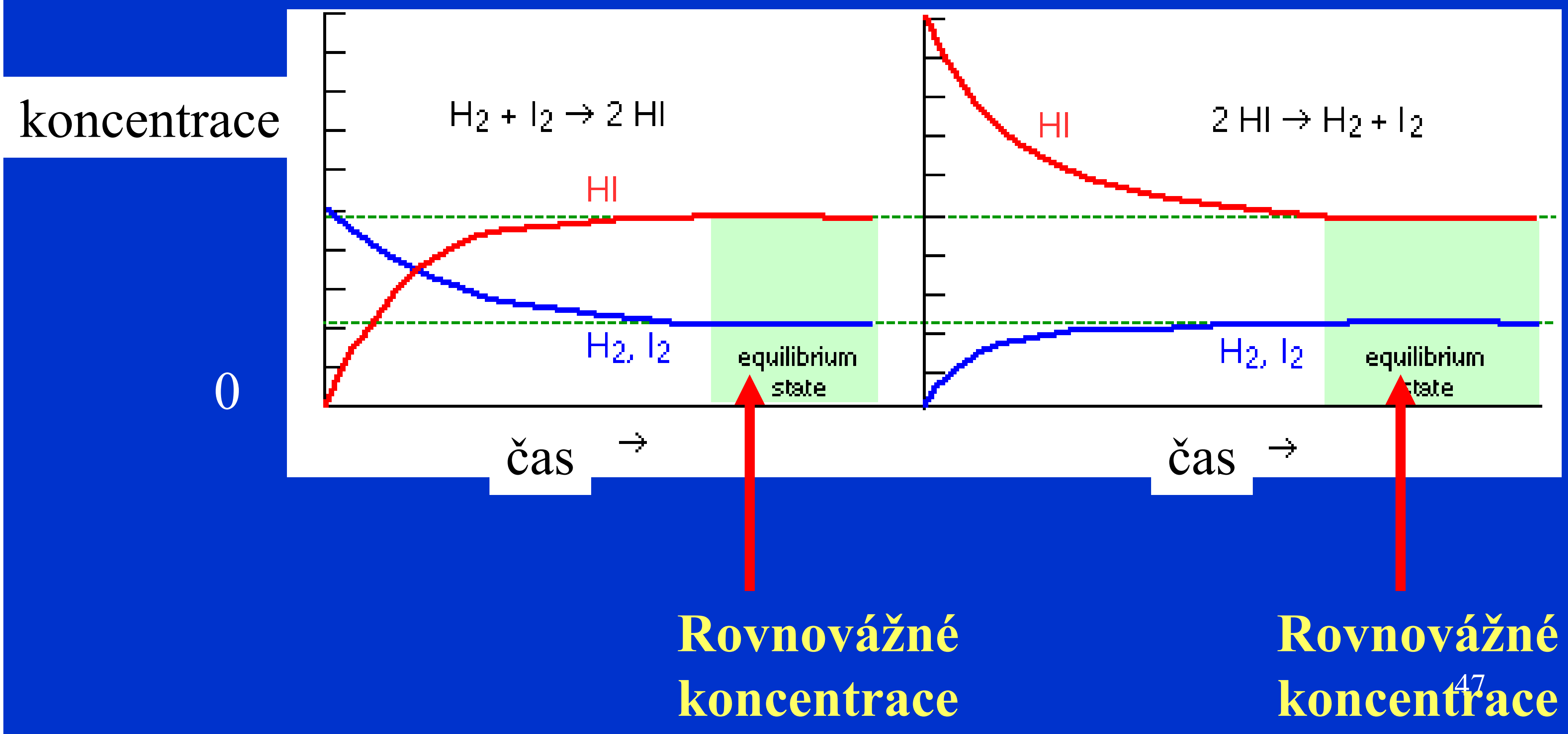
$2\,SO_2 + O_2 \leftrightarrows 2\,SO_3$ $\quad K_2$

$NO_2 + SO_2 \leftrightarrows NO + SO_3$ $\quad K_3 = ?$

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

Ustálení chemické rovnováhy

$H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$ $\qquad$ $2\ HI \rightarrow H_2 + I_2$



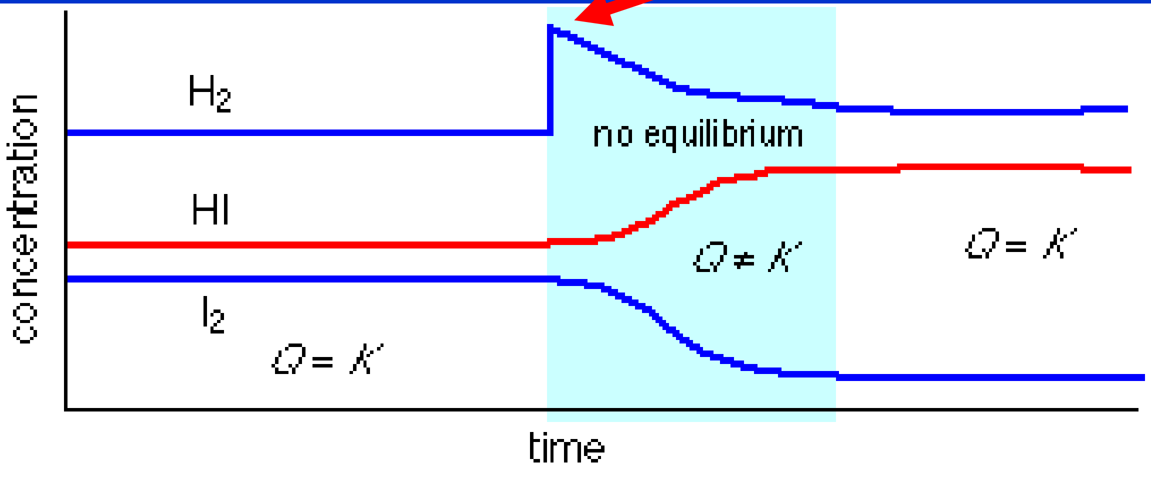
LeChatelierův princip

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)

Přídavek H_2



$$K_C = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Vliv přídavku na reakční rovnováhu

K se nemění

$CO_2\,(g) + H_2\,(g) \leftrightarrows H_2O\,(g) + CO\,(g)$

sušicí látka pohlcuje vodu, posun doprava

$NaCl\,(s) + H_2SO_4\,(l) \leftrightarrows Na_2SO_4\,(s) + HCl\,(g)\uparrow$

plynný HCl uniká ze soustavy, posun doprava

$H_2\,(g) + I_2\,(g) \leftrightarrows 2HI\,(g)$

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

Vliv přídavku na reakční rovnováhu

K se nemění

CO_2 (g) + C (s) ⇆ 2 CO (g)

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

H_2O (l) ⇆ H_2O (g)

vodní pára uniká ze soustavy, posun doprava

AgCl (s) ⇆ Ag^+ (aq) + Cl^- (aq)

Přídavek Cl^-, posun doleva, snížení rozpustnosti

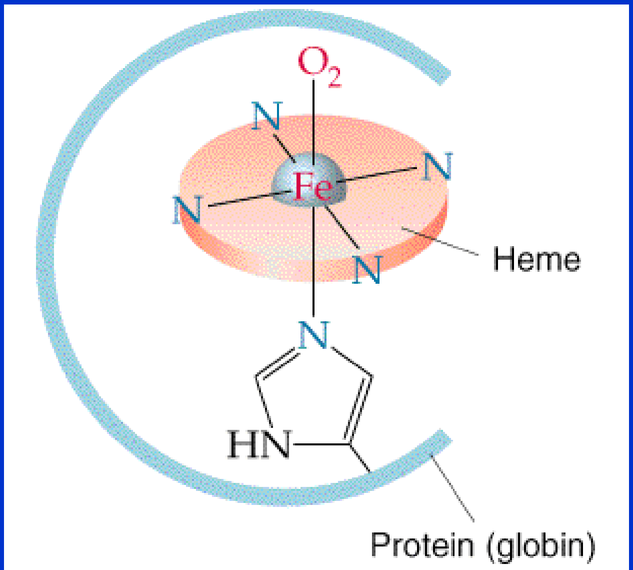
Přenos kyslíku a CO_2

hemoglobin + O_2 ⇆ oxyhemoglobin

Fe^{2+} vysokospinové — Fe^{2+} nízkospinové

O_2-hemoglobin ⇆ hemoglobin ⇆ CO-hemoglobin

$H_2O + CO_2 + CO_3^{2-} \rightleftarrows 2\ HCO_3^-$



Vliv tlaku na reakční rovnováhu

Důležité pro reakce u nichž se mění počet molů plynných látek

$2\ NO_2(g) \leftrightarrows N_2O_4(g)$

K se nemění

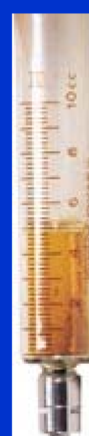
$\Delta n_g = (n_{prod} - n_{vých}) = 1 - 2 = -1$

V na polovinu, p 2x větší

Zvýšení tlaku posune reakci doprava ← $Q = \frac{1}{2} K_p$

$$K_p = \frac{p_{N2O4}}{p_{NO2}^2}$$

stlačení →



posun reakce →

$$Q_p = \frac{2p_{N2O4}}{(2p_{NO2})^2}$$

Ustavení rovnovážných koncentrací

Tvorba N_2O_4

Vliv tlaku na reakční rovnováhu

$CaCO_3(s) \leftrightarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

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

$$CaCO_3(s) + CO_2 + H_2O \leftrightarrows Ca^{2+} + 2\ HCO_3^{2-}$$

Vliv tlaku na reakční rovnováhu

$N_2(g) + 3\ H_2(g) \leftrightarrows 2\ NH_3(g)\quad \Delta H = -92\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

- reakce je exothermní
- snižuje se počet molů plynných látek

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

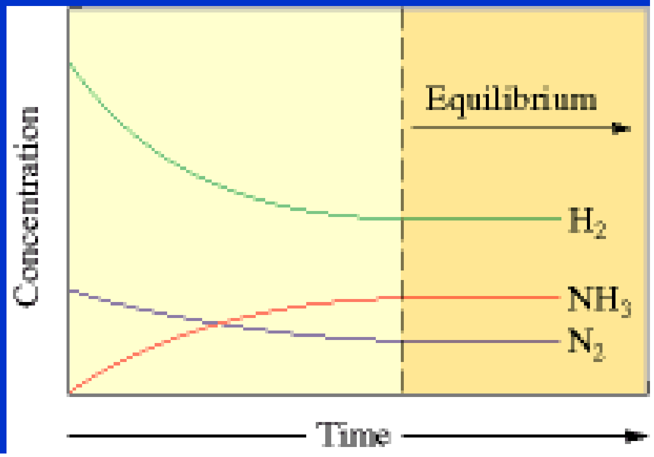
při nízké teplotě je ale reakce velmi pomalá
použití Fe katalyzátoru pro urychlení

Podmínky
20-100 MPa a 400-600 °C

Fritz Haber

(1868-1934)

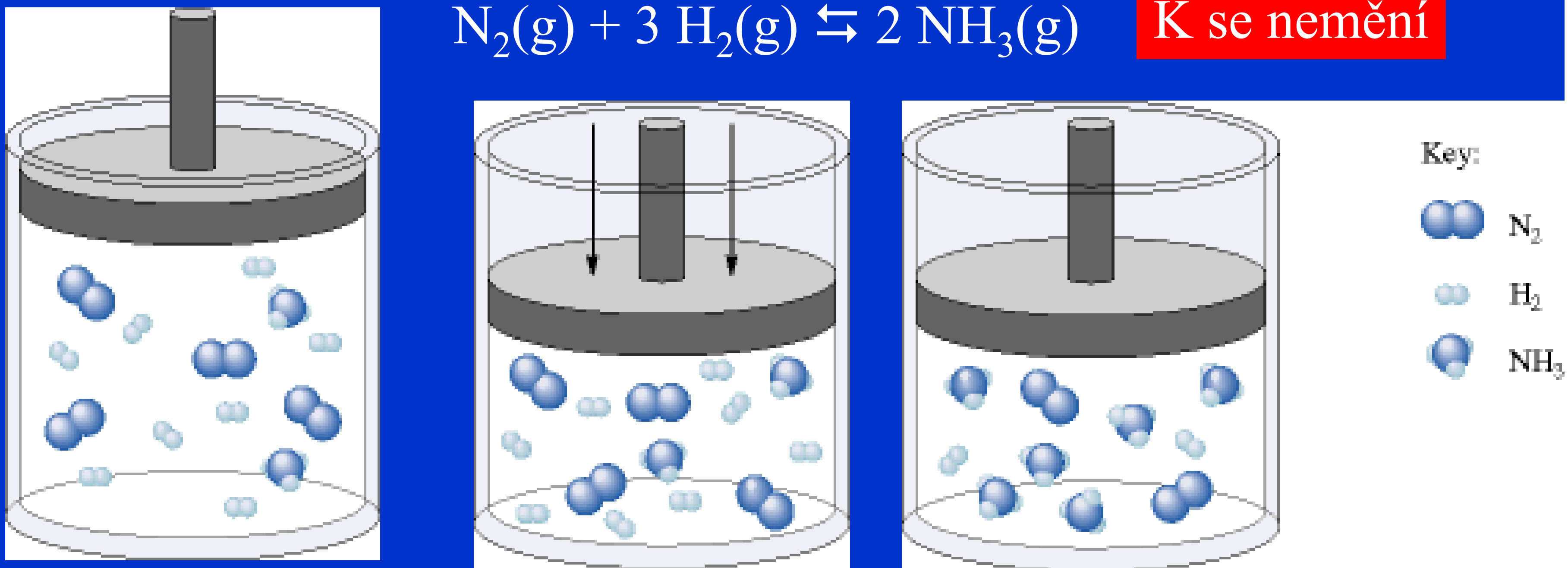
NP za chemii 1918



Vliv tlaku na reakční rovnováhu

$N_2(g) + 3\ H_2(g) \leftrightarrows 2\ NH_3(g)$

K se nemění



$$K_p = \frac{p_{NH3}^2}{p_{N2}\, p_{H2}^3}$$

$$Q_p = \frac{(2p_{NH3})^2}{2p_{N2}(2p_{H2})^3}$$

Zdojnásobíme tlak

Tvorba NH_3

Rovnovážná konstanta

$p\,V = n\,R\,T \quad p = (n/V)\,R\,T = c\,R\,T$

$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots$ Parciální tlaky

$N_2(g) + 3\,H_2(g) \leftrightarrows 2\,NH_3(g)$

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{C_{NH_3}{}^2}{(C_{N_2})(C_{H_2}{}^3)}$$

$$= \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{RT}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{RT}\right)^3} = \frac{P_{NH_3}{}^2}{(P_{N_2})(P_{H_2}{}^3)} \times \frac{\left(\frac{1}{RT}\right)^2}{\left(\frac{1}{RT}\right)^4}$$

$$= \frac{P_{NH_3}{}^2}{(P_{N_2})(P_{H_2}{}^3)}(RT)^2$$

$$= K_p(RT)^2$$

Rovnovážná konstanta

$j\mathrm{A} + k\mathrm{B} \leftrightarrows l\mathrm{C} + m\mathrm{D}$

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

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

$$K_p = \frac{(P_C{}^l)(P_D{}^m)}{(P_A{}^j)(P_B{}^k)} = \frac{(C_C \times RT)^l (C_D \times RT)^m}{(C_A \times RT)^j (C_B \times RT)^k}$$

$$= \frac{(C_C{}^l)(C_D{}^m)}{(C_A{}^j)(C_B{}^k)} \times \frac{(RT)^{l+m}}{(RT)^{j+k}} = K(RT)^{(l+m)-(j+k)}$$

$$= K(RT)^{\Delta n}$$

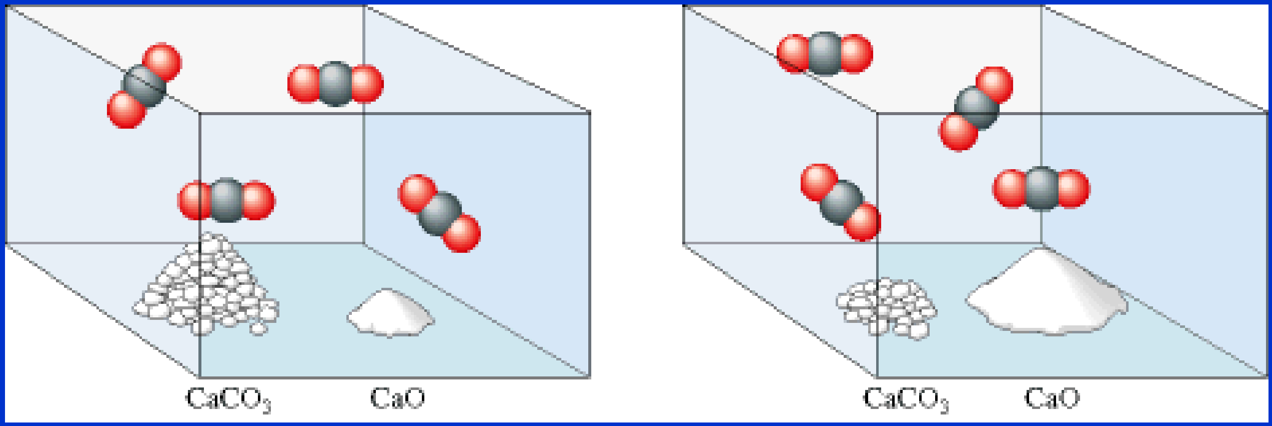
Heterogenní rovnováhy

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

$K = [CO_2][CaO] / [CaCO_3] = [CO_2] = p(CO_2)$

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

$[CaO] = [CaCO_3] = \text{konst.}$ Přídavek nic nemění



Heterogenní rovnováhy

$2H_2O(l) \leftrightarrows 2H_2(g) + O_2(g)$

$K = [H_2]^2[O_2]$ $\quad$ $K_p = p^2(H_2)\,p(O_2)$

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

$K = [H_2]^2[O_2] \,/\, [H_2O]^2$ $\quad$ $K_p = p^2(H_2)\,p(O_2) \,/\, p^2(H_2O)$

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$ $\Delta G^0 = - RT \ln K$ $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0$

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

ochlazení

ohřátí

$$2\,NO_2\,(g) \leftrightarrows N_2O_4\,(g) \quad \Delta H^{\circ} = -\,63\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

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

Exothermní reakce se chlazením

$T_2 < T_1$

posune doprava = K vzroste, $K_2 > K_1$

Teplo jako produkt exothermní reakce

$$2\,NO_2\,(g) \leftrightarrows N_2O_4\,(g) + \mathbf{Q}$$

Vliv teploty na exothermní rovnováhu

$N_2(g) + 3\ H_2(g) \leftrightarrows 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92\ \text{kJ mol}^{-1}$

Exothermní reakce, výtěžek klesá s rostoucí T

Roste T

T, K	K
500	90
600	3
700	0.3
800	0.04

Klesá K a výtěžek

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

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

Vliv teploty na endothermní rovnováhu

$CaCO_3(s) \leftrightarrows CaO(s) + CO_2(g) \quad \Delta H^\circ = 556\ kJ\ mol^{-1}$

Endothermní reakce se zahříváním posune doprava

$T_2 > T_1$

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

K vzroste, $K_2 > K_1$, $K_p = p(CO_2)$

Teplo jako reaktant endothermní reakce

$CaCO_3(s) + \mathbf{Q} \leftrightarrows CaO(s) + CO_2(g)$

Výpočet rovnovážné koncentrace

$H_2(g) + F_2(g) \leftrightarrows 2\ HF(g)$

$$K = \frac{[HF]^2}{[H_2][F_2]}$$

$K = 1.15\ 10^2$

$[H_2]_0 = 1.00\ M$ $[F_2]_0 = 2.00\ M$ $[HF]_0 = 0$

	$H_2(g)$	$F_2(g)$	$2\ HF(g)$
Počáteční	1.00	2.00	0
Změna	$-x$	$-x$	$+2x$
Rovnovážná	$1.00 - x$	$2.00 - x$	$2x$

$K = 1.15\ 10^2 = [HF]^2 / [H_2][F_2] = (2x)^2 / (1.00 - x)(2.00 - x)$

$$K = \frac{[2x]^2}{[1.00 - x][2.00 - x]}$$

Výpočet rovnovážné koncentrace

$x_{1,2} = [- b \pm (b^2 - 4ac)^{½}] / 2a$

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

Použijeme
$x_2 = 0.968$ mol l^{-1}

$[H_2] = 1.000\ M - 0.968\ M = 3.2\ 10^{-2}\ M$

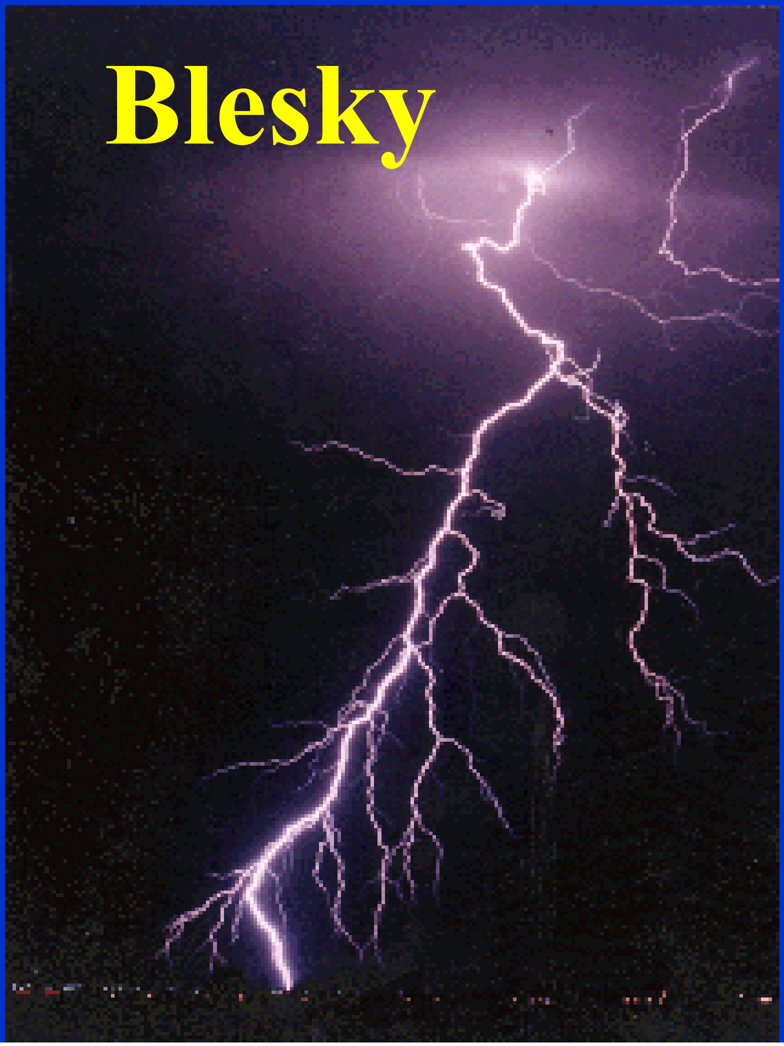
$[F_2] = 2.000\ M - 0.968\ M = 1.032\ M$

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

Vliv teploty na reakční rovnováhu

$N_2 + O_2 \leftrightarrows 2\ NO$

$\Delta H_r° = 180.6\ kJ\ mol^{-1}$



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

$$N_2 + O_2 \leftrightarrows 2\ NO$$

Gibbsova volná energie při 298 K

$$\mathbf{\Delta G° = –RT\ ln\ (K_{eq})}$$

Slučovací $\Delta G_{\text{sluč}}° = \Delta H_{\text{sluč}}° = 0$ pro N_2 a O_2

$\Delta G_{\text{sluč}}°$ (NO) = 86.6 kJ mol^{-1}

$\Delta H_{\text{sluč}}°$ (NO) = 90.3 kJ mol^{-1}

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

Reakční

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

$\Delta G_r° = 2\ (86.6) – 0 – 0 = 173.2$ kJ mol^{-1}

$K_{eq} = \exp\ (– \Delta G_r°/RT) = \exp\ (–173.2\ 10^3/\ 8.314 \times 298) = 4.33\ 10^{–31}$

Za normální teploty rovnováha velmi posunuta k výchozím látkám

$K_{eq} = P_{NO}^2 / P_{N2}\, P_{O2}$

Když $P_{N2} = 0.8$ atm; $P_{O2} = 0.2$ atm (rovnovážné)

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

Pro 2000 K

Předpoklad: ΔH_r a ΔS_r jsou nezávislé na teplotě

$\Delta G_r^\circ \approx \Delta H_r^\circ - 298 \times \Delta S_r^\circ$

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

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

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

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

$K_{eq} = P_{NO}{}^{2}/P_{N2}\, P_{O2} = \exp(-\,\mathbf{\Delta G°}/RT)$

$= \exp(-130.1\ 10^{3}/\ 8.314 \times 2000) = 4.00\ 10^{-4}$

$p_{celk} = 1.00$ atm

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

Pro 2500 K

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

Parní reformování zemního plynu

Teploty varu:

CH_4 = –161 °C, H_2O = 100 °C, CH_3OH = 65°, H_2 = –253°C

		Vliv zvýšení tlaku	
Teplota	Reakce	Δn_g	posun
50°	$CH_4(g) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3OH(l) + H_2(g)$	0	ne
75°	$CH_4(g) + H_2O(l) \leftrightarrows CH_3OH(g) + H_2(g)$	+1	doleva
120°	$CH_4(g) + H_2O(g) \leftrightarrows CH_3OH(g) + H_2(g)$	0	ne

Změna tenze par vody s teplotou

$H_2O(l) \leftrightarrows H_2O(g)$ $\Delta H^0_{výp} = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$

$K_p = P_{H2O}$

van't Hoffova rovnice

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

$P_{var} = 1$ atm

Tenze vodní páry při 50 ºC = 323 K

Clausius-Clapeyronova rovnice

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

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

Experimentální hodnota = 0.122 atm