

Spontánní procesy

Probíhají bez zásahu z vnějšku

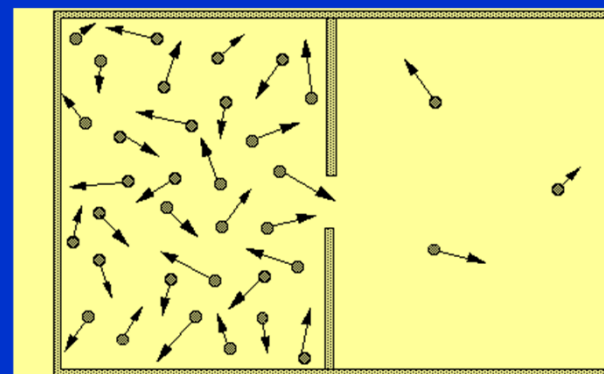
Spontánní proces může být rychlý nebo pomalý

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

Stavová funkce S - entropie

Změna entropie

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



Kinetika

– rychlost reakce, časový průběh

Entropie, S

Entropie = míra obsazení dostupných energetických stavů
(kinetické, elektronické, vibrační, rotační)

Entropie = míra tepelných efektů u reverzibilních dějů

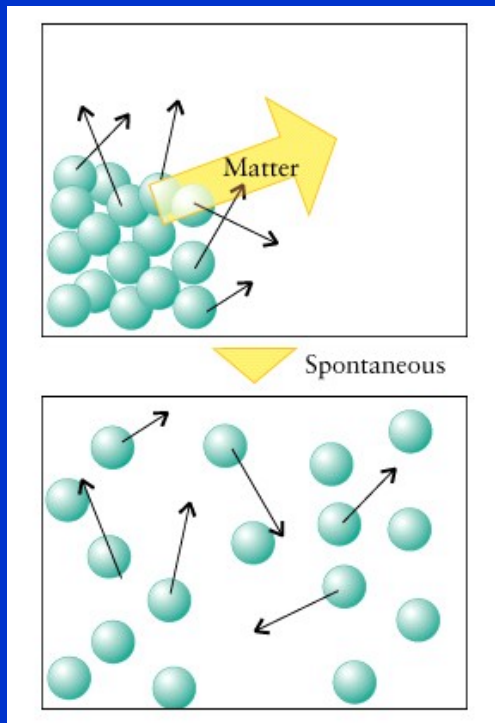
- Reverzibilní děj = malou změnou podmínek lze jeho směr obrátit
 $p + dp$
- Ireverzibilní děj = expanze do vakua, tání ledu při lab. teplotě

Spontánní (samovolné) procesy

- probíhají samovolně bez vnějšího zásahu
- vedou ke zvýšení entropie **vesmíru**
- probíhají směrem ke stavům s nejvyšší pravděpodobností
- větší pravděpodobnost rozptýlu energie

Spontánní změny

Expanze plynu



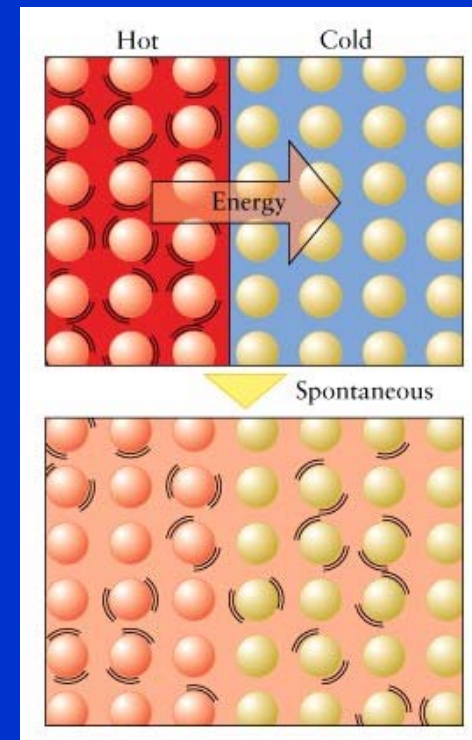
$$\Delta S = R \ln V_{\text{kon}}/V_{\text{vých}}$$

(1 mol ideálního plynu)

samovolně



Přenos tepla



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

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 $k_B = R / N_A$.

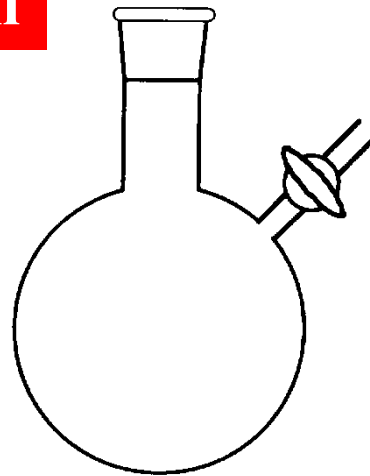
$$S = k_B \ln \frac{W_{kon}}{W_{vých}}$$

Boltzmannova rovnice



Vesmír, systém, okolí

Vesmír = systém + okolí



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

Druhá věta (zákon) TD

Entropie vesmíru vzrůstá

Spontánní procesy zvyšují entropii vesmíru

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

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

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

$\Delta S_{\text{vesmíru}} = 0$ rovnováha, plně reverzibilní proces

Abychom zjistili samovolnost procesu,

musíme znát ΔS_{system} 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

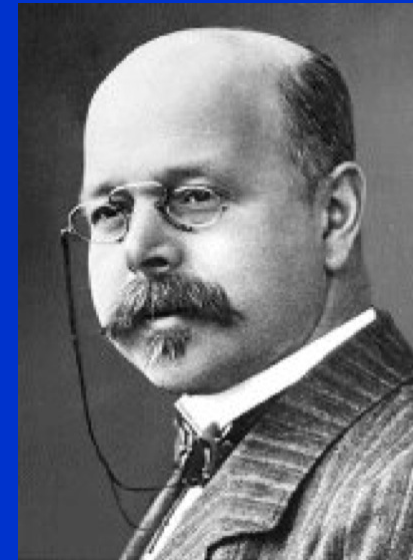
Referenční stav

- perfektní uspořádání
- pohyb, vibrace, rotace ustaly

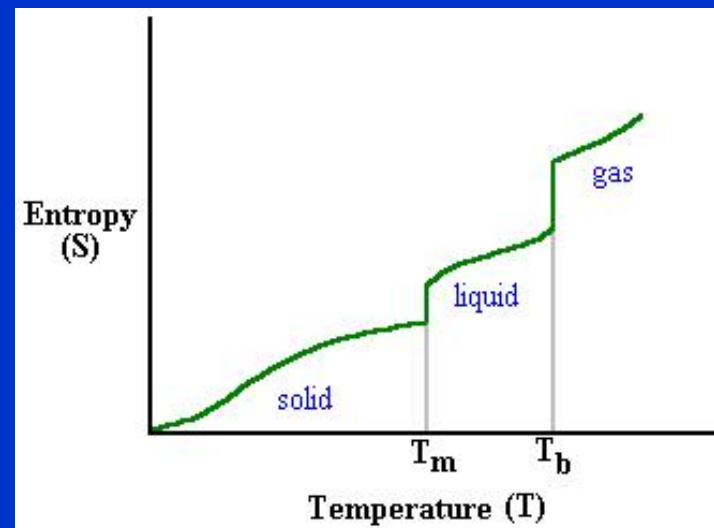
$$S = k_B \ln W$$

W = počet mikrostavů systému

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



Walther Hermann Nernst
(1864 –1941)
NP Chemie1920



Boltzmannova rovnice

$$S = k_B \ln W$$

$$k_B = R/N_A = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

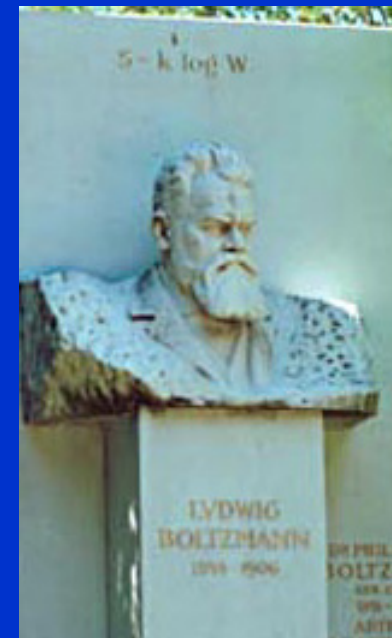
W = počet mikrostavů
systému

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

5. října 1906 spáchal v Duinu
u Terstu sebevraždu



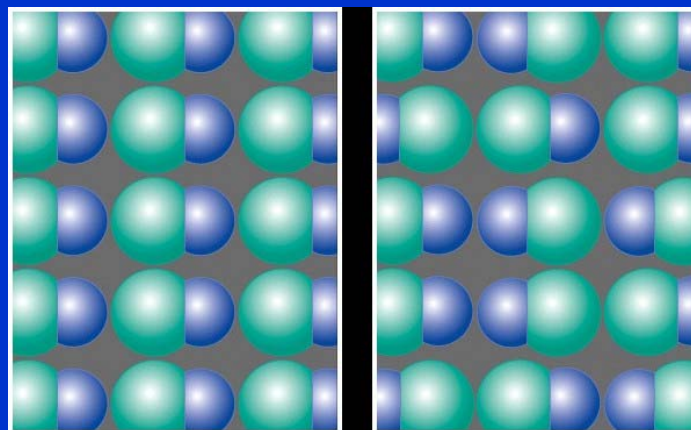
Ludwig Edward Boltzmann



1 mol ledu



Boltzmannova rovnice



$$S = k_B \ln \frac{W_{kon}}{W_{vych}}$$

$$T = 0$$

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

$$W_{vych} = 1$$

$$W_{kon} = ?$$

$$S = 0$$

$$S = 41 \text{ J K}^{-1} \text{ (z tabulek)}$$

k_B = Boltzmannova konstanta = $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

W = počet mikrostavů

$$\ln W_{kon} = S / k_B = 41 / 1,3807 \cdot 10^{-23} = 10^{24}$$

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)

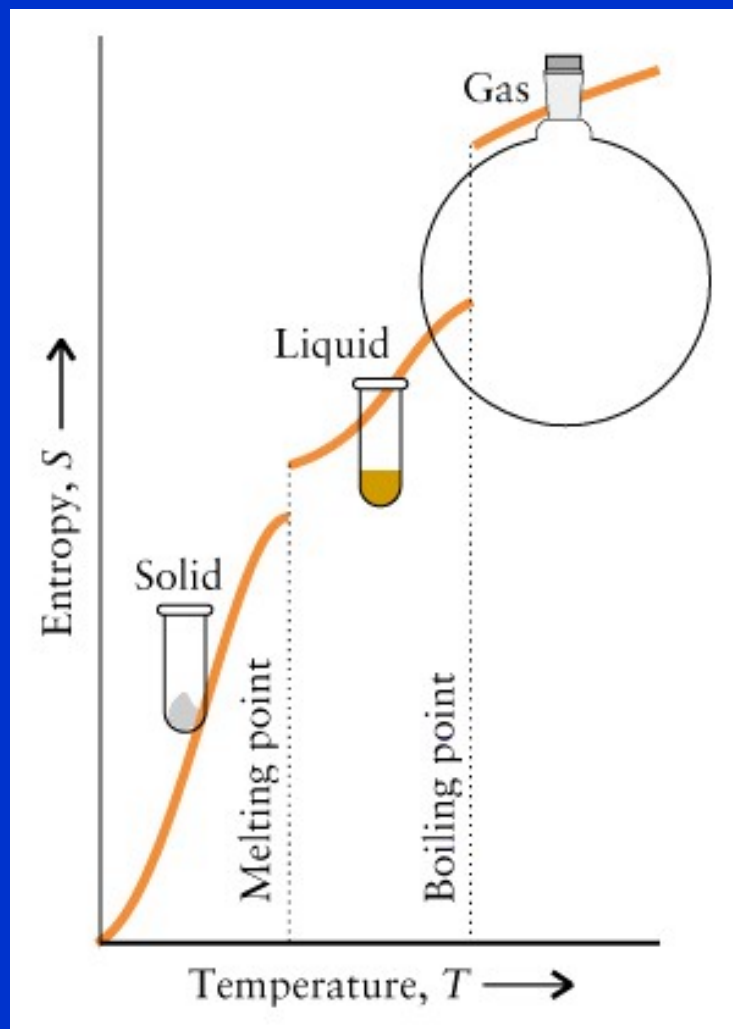
$$S^0 = \Delta S = S(298 \text{ K}) - S(0 \text{ K})$$

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

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	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
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

Druhý zákon TD

Entropie vesmíru vzrůstá

Spontánní procesy zvyšují entropii vesmíru

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

Reakční entropie Výměna tepla do okolí

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

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

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

System - Reakční entropie $\Delta S^0_{\text{reakční}}$

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

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 kapalně 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

Výměna tepla mezi soustavou a okolím

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

pro $p = \text{konst}$

$$\text{Teplo (okolí)} = -\Delta H (\text{soustava})$$

Přichází (+)

Ztrácí (-)

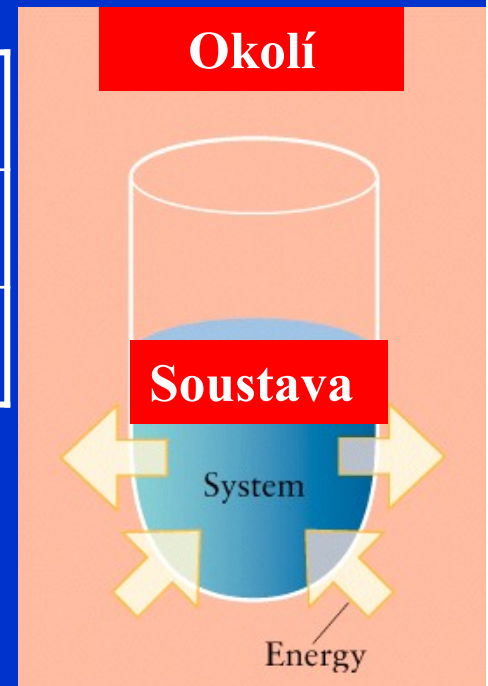
Odebíráno (-)

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



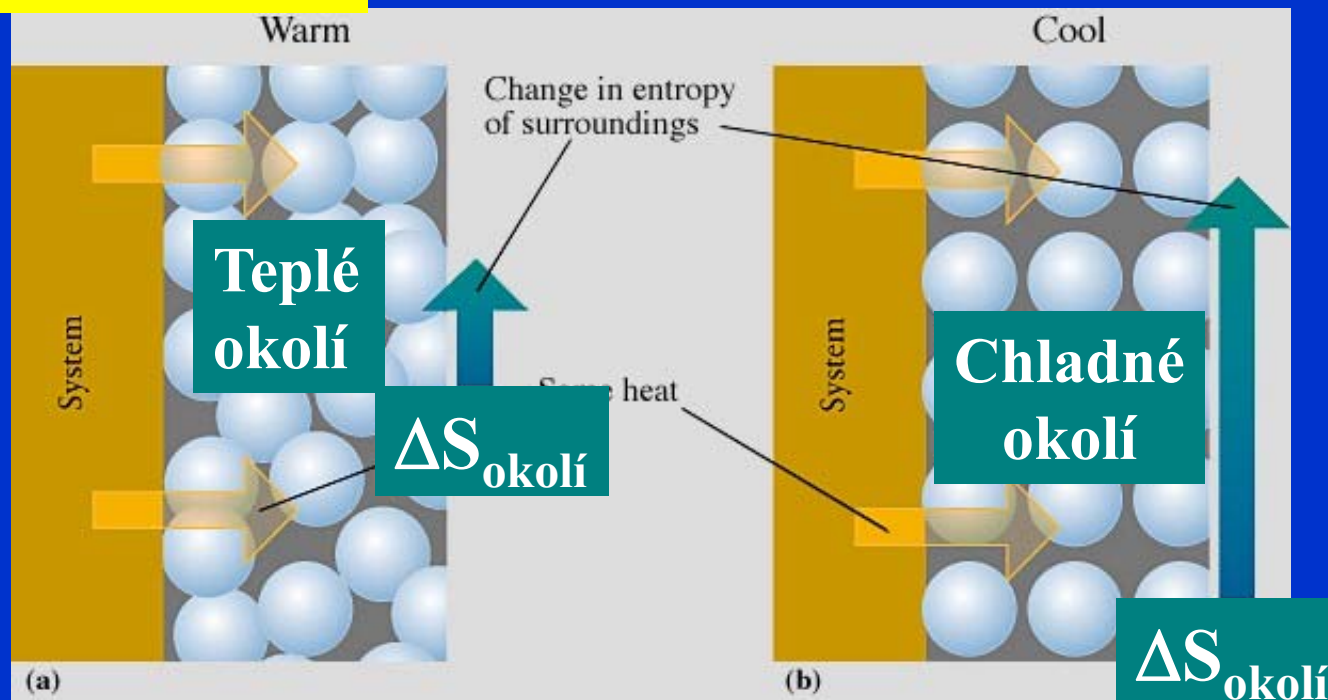
Pro reakci při 298 K



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

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

Výměna tepla



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

Druhý zákon TD

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



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

Reakční entropie = ΔS_{syst}

Je tato reakce samovolná při 298 K, t.j. je $\Delta S^{\circ}_{\text{vesmíru}} > 0$?



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

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

$$\Delta S^{\circ}_{\text{r}} = -141.5 \text{ J K}^{-1}$$

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

Samovolnost reakce

$$\Delta S^{\circ}_{\text{okolí}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{sys}}/T = -\Delta H^{\circ}_{\text{r}}/T$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{\text{r}} &= \Delta H^{\circ}_{\text{sluč}}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3\Delta H^{\circ}_{\text{sluč}}(\text{H}_2(\text{g})) \\ &\quad - 2\Delta H^{\circ}_{\text{sluč}}(\text{Fe}(\text{s})) - 3\Delta H^{\circ}_{\text{sluč}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -100 \text{ kJ}\end{aligned}$$

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

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

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

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



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

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 $-T$

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

Násobení -1 obrátí nerovnost

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

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

Když ΔG je negativní, pak reakce je spontánní !

Gibbsova volná energie

ΔG je stavová funkce

ΔG° je Gibbsova volná energie za standardních podmínek

- 298 K

- 1 bar pro plyny

- 1 mol l⁻¹ koncentrace

ΔG° hodnoty jsou 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**

(při 25 °C)

$\Delta G^\circ_{\text{sluč}}$

Látka	$\Delta G^\circ_{\text{sluč}}$, kJ mol⁻¹
NH₃	- 16.45
CO₂	- 394.4
NO₂	+ 51.3
H₂O (g)	- 228.6
H₂O (l)	- 237.1
C₆H₆	+ 124.3
C₂H₅OH	- 174.8
AgCl	- 109.8
CaCO₃	- 1128.8

Standardní slučovací Gibbsova volná energie

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



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

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{C}(\text{grafit})) - S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ \Delta S^\circ &= 213.60 - 5.74 - 205.00 = 2.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

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

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



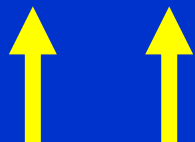
$$\Delta G^0 = c \Delta G^0_{\text{sluč}}(C) + d \Delta G^0_{\text{sluč}}(D) - a \Delta G^0_{\text{sluč}}(A) - b \Delta G^0_{\text{sluč}}(B)$$



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

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

ΔH^0	ΔS^0	Vliv teploty na ΔG^0 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$	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



C. L. Berthollet
(1748-1822)

V laboratoři



Natron na březích slaných jezer v Egyptě



Přebytek produktu může obrátit průběh chemické reakce

Reverzibilní reakce



Reakční kvocient Q

Vratná reakce: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

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

Nerovnovážné koncentrace
umocněné na
stechiometrické koeficienty

Q = Reakční kvocient

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

Na začátku reakce např.:

$$[A] = [B] = 1 \text{ M}$$
$$[C] = [D] = 0$$

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

Úplná reakce:

$$[A] = [B] = 0$$
$$[C] = [D] = 1 \text{ M}$$

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

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

Vliv složení na ΔG_r

Jeden z nejdůležitějších vztahů v chemii !

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



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

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

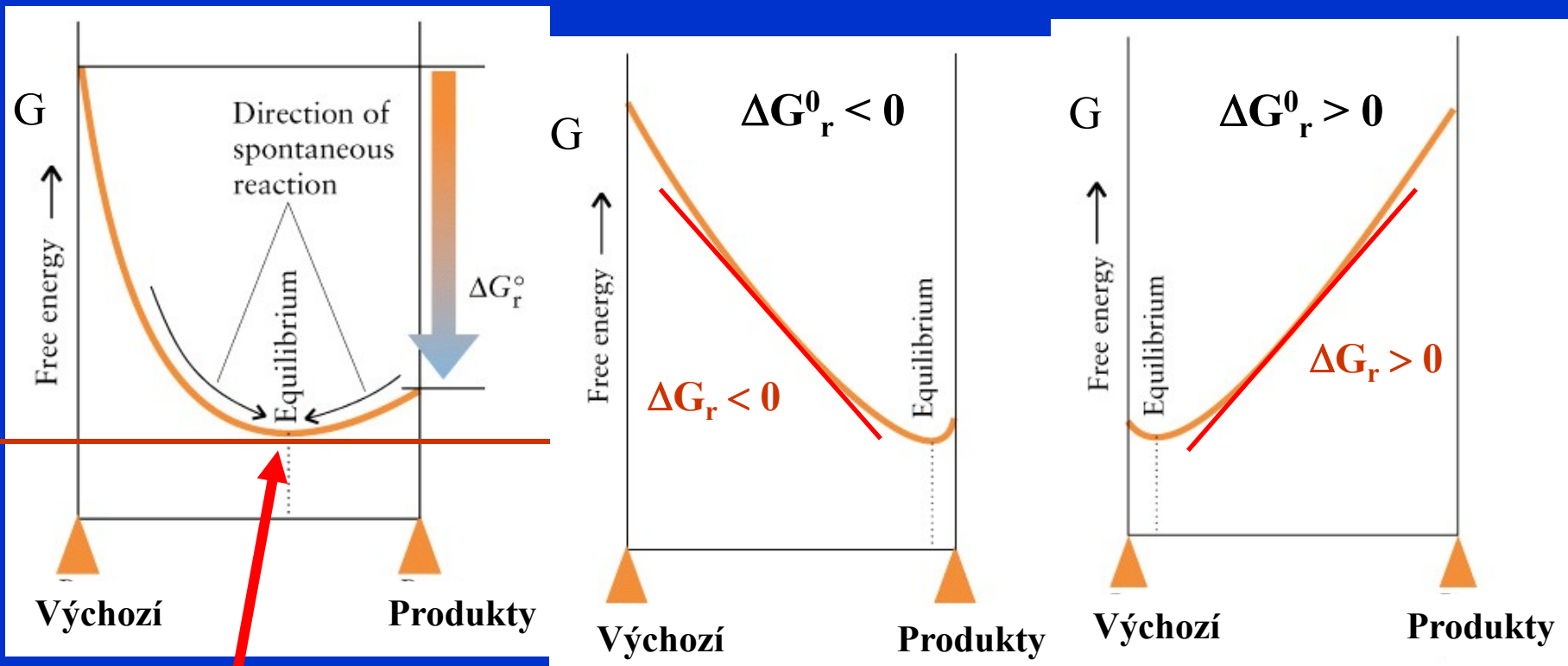
$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q = -104.0 + (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K}) \ln (74.1)$$

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

Vliv složení na ΔG



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



$$Q = K$$

V rovnováze $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G_r = \frac{dG}{d\xi}$$

ΔG_r^0 a rovnovážná konstanta K

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

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

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

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



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

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_r a rovnovážná konstanta K



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

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

ΔG_r a poměr Q/K

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

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

$$\Delta G_r = -RT \ln(Q/K)$$

ΔG_r	Q/K	Samovolně
< 0	< 1 Q < K	Vpřed k produktům
> 0	> 1 Q > K	Zpět k výchozím
= 0	= 1 Q = K	Rovnováha

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 mol l^{-1}

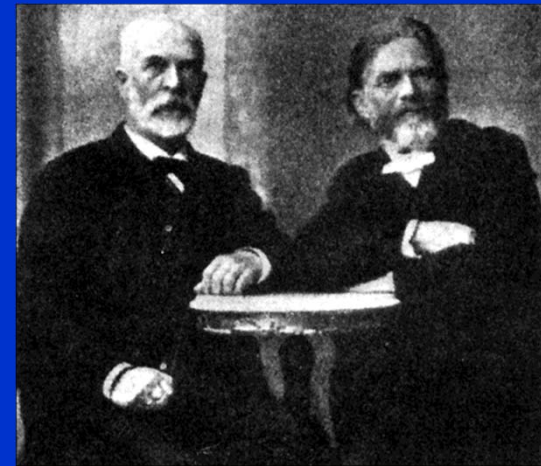
Guldberg-Waagův zákon

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, $K_{\text{nová}} = 1/K$

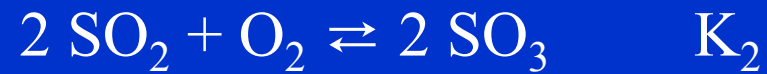


Násobení rovnice konstantou $K_{\text{nová}} = (K)^n$

Součet chemických rovnic

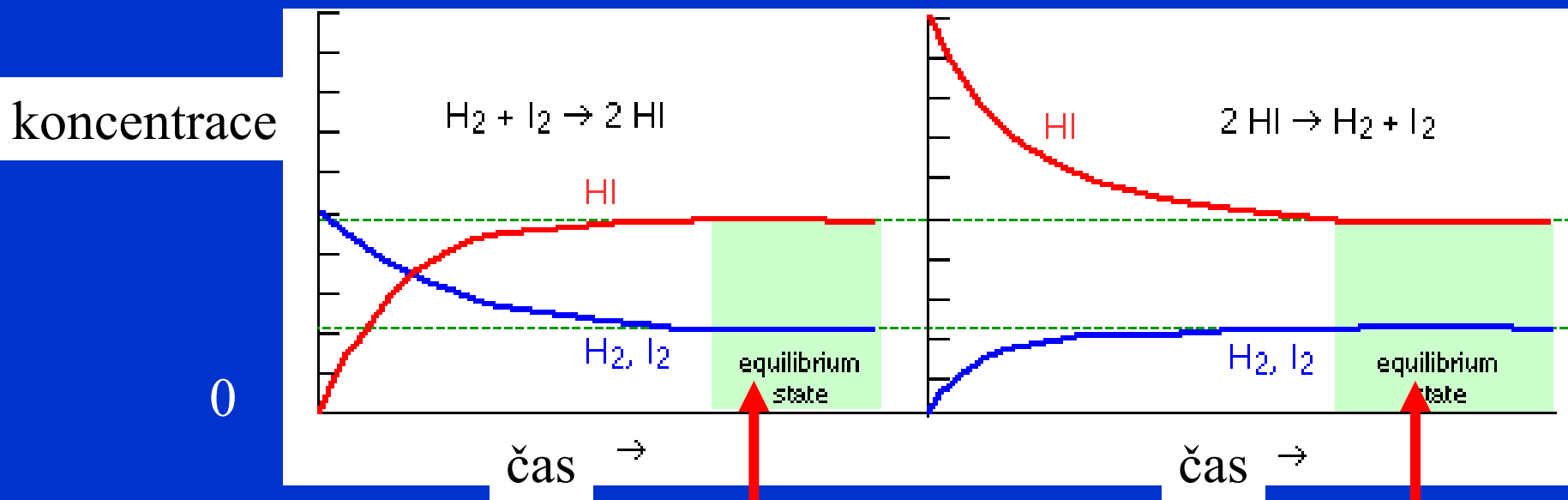
$$K = K_1 \times K_2$$

Guldberg-Waagův zakon



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

Ustálení chemické rovnováhy



Rovnovážné
koncentrace

Rovnovážné
koncentrace

LeChatelierův princip

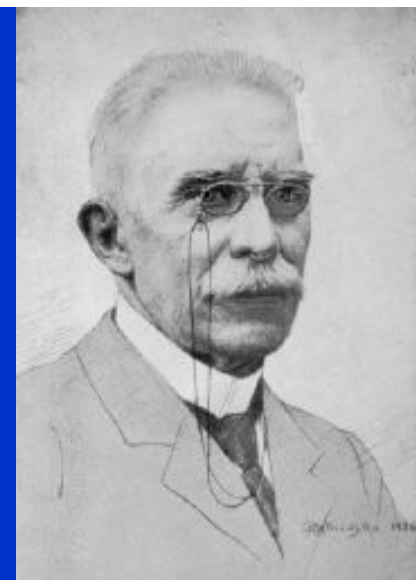
Princip pohyblivé rovnováhy

Termodynamicky reverzibilní reakce

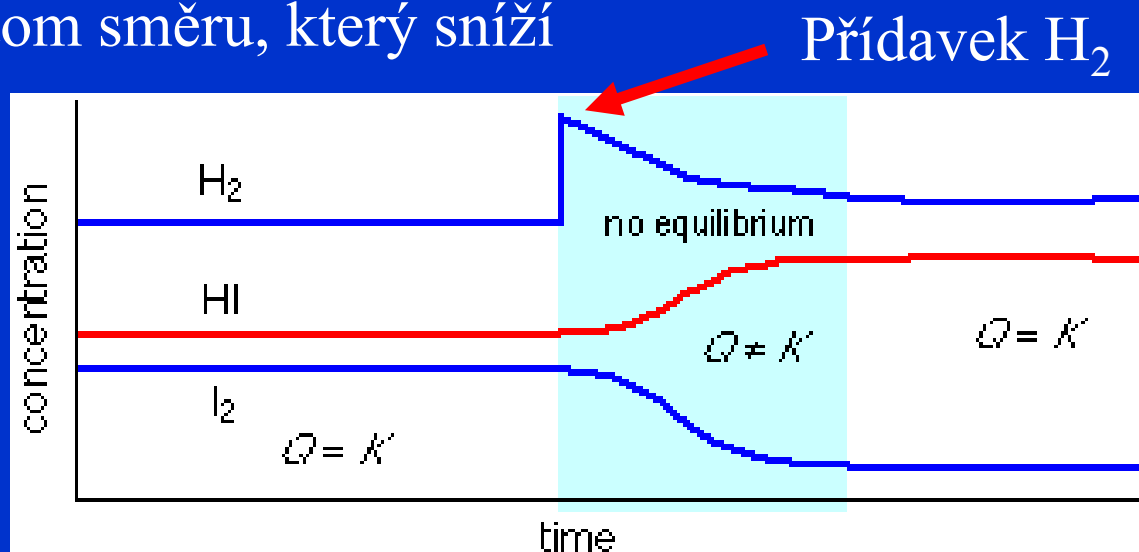
V rovnováze přítomny produkty i výchozí

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.

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



Henri LeChâtelier
(1850-1936)

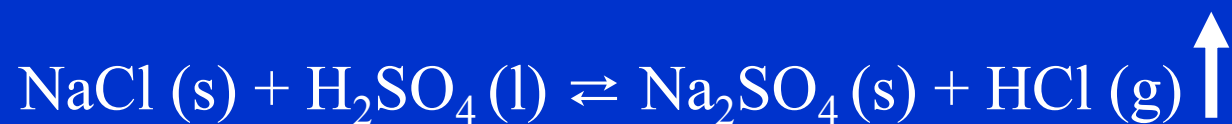


Vliv přidavku na reakční rovnováhu

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



a) přidavek N_2 za **konst. V**, beze změny – inert neovlivní

b) přidavek N_2 za **konst. p**, V roste, mění se počet molů plynu, zředění, posun doprava (1 → 2 mol g)



vodní pára uniká ze soustavy, posun doprava



Přídavek Cl^- , posun doleva, snížení rozpustnosti

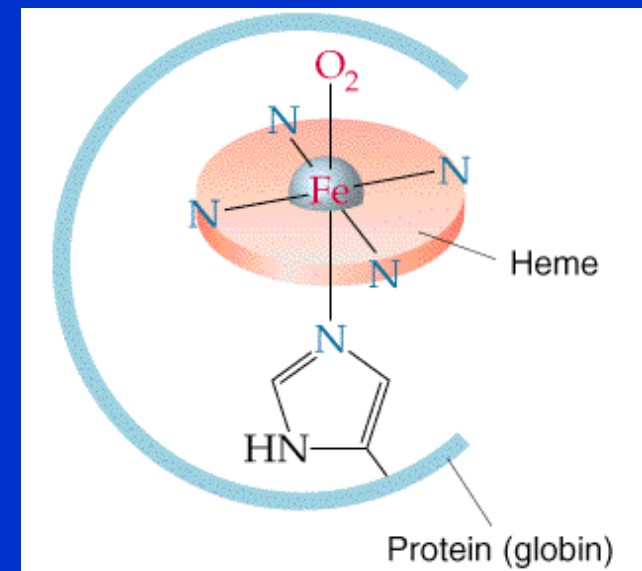
Přenos kyslíku a CO₂

hemoglobin + O₂ ⇌ oxyhemoglobin

Fe²⁺ vysokospinové

Fe²⁺ nízkospinové

O₂-hemoglobin ⇌ hemoglobin ⇌ CO-hemoglobin



Vliv tlaku na reakční rovnováhu

Důležité pro reakce u nichž se mění počet molů plynných látek



K se nemění

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

V na polovinu, p 2x větší

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

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2}$$



stlačení



posun reakce



$$Q_p = \frac{2p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(2p_{\text{NO}_2})^2}$$



Ustavení
rovnovážných
koncentrací
Tvorba N_2O_4

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 při syntéze amoniaku



- 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

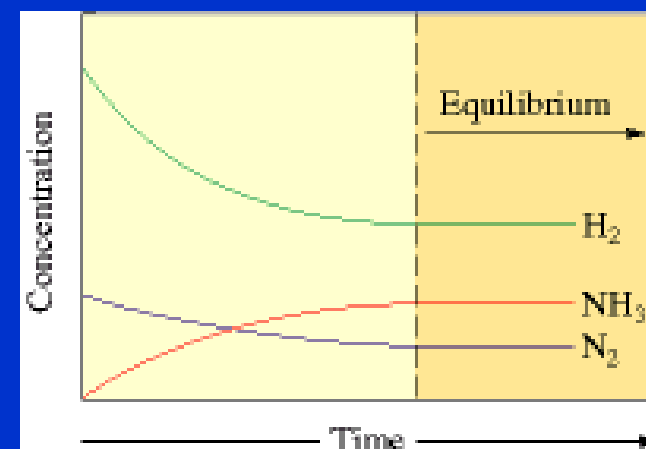
20-100 MPa a 400-600 °C



Fritz Haber

(1868 - 1934)

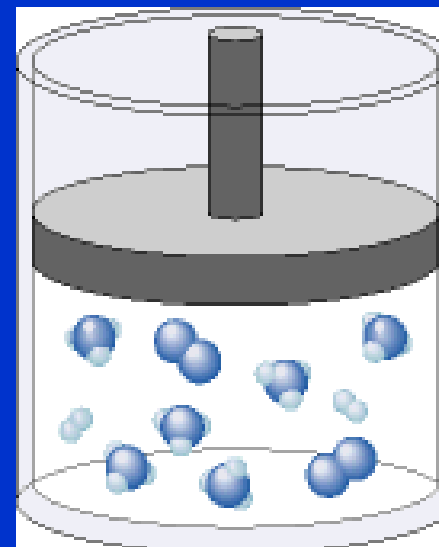
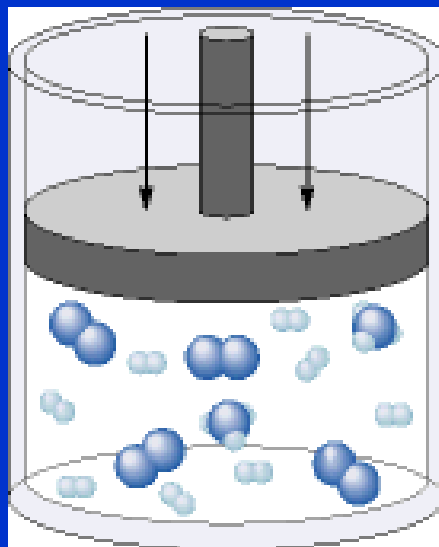
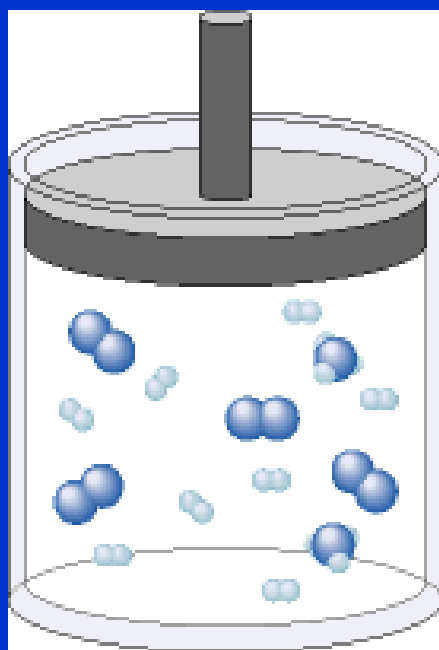
NP za chemii 1918



Vliv tlaku na reakční rovnováhu



K se nemění



Key:



$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$$

$$Q_p = \frac{(2p_{\text{NH}_3})^2}{2p_{\text{N}_2} (2p_{\text{H}_2})^3} = \frac{1}{4} K_p$$

Tvorba NH_3

Zdojnásobíme tlak

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



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

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

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

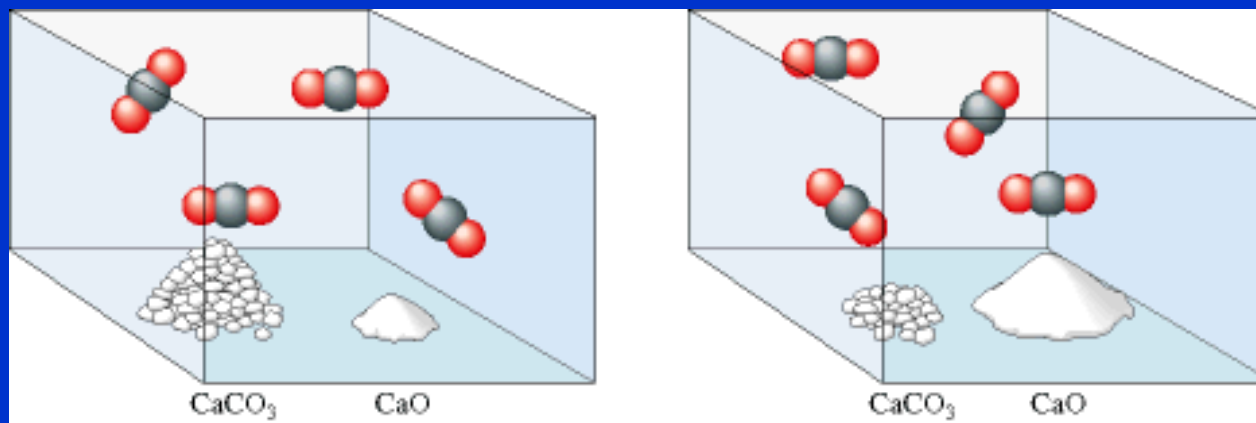
Heterogenní rovnováhy



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

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



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



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

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

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

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

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



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

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

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

Teplo jako reaktant endothermní reakce



Výpočet rovnovážné koncentrace



$$K = 1.15 \cdot 10^2$$

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

$$K = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}_2][\text{F}_2]}$$

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

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

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

Výpočet rovnovážné koncentrace

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

Kořeny

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

Použijeme

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

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

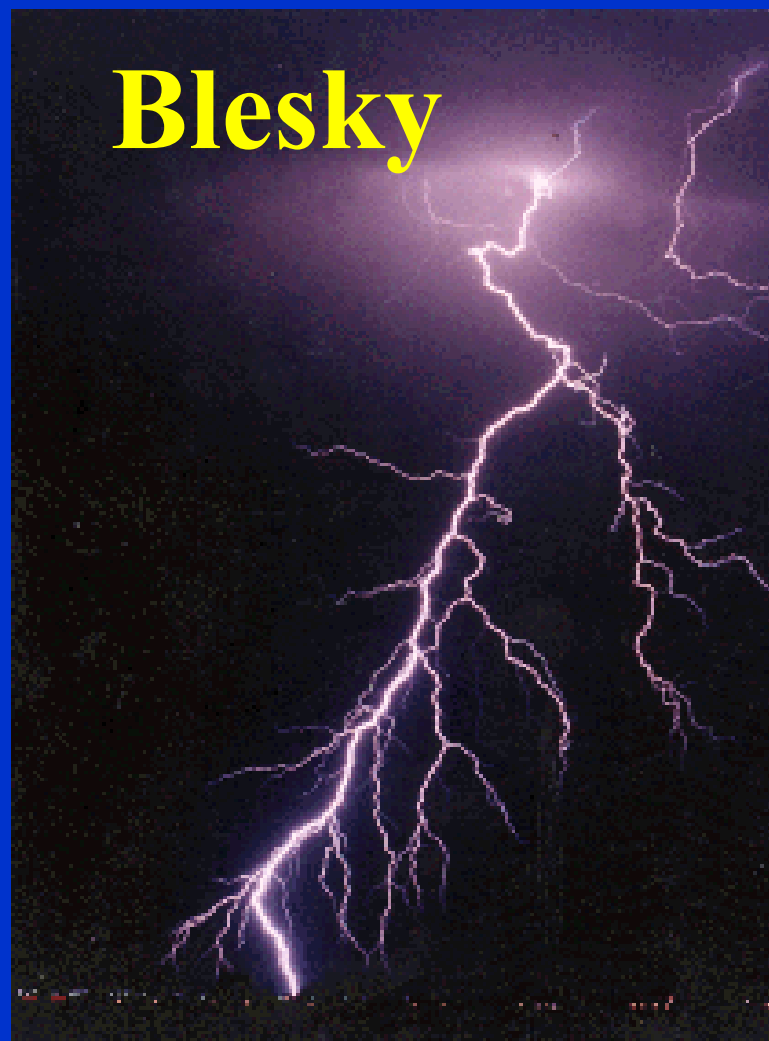
$$[\text{F}_2] = 2.000 \text{ M} - 0.968 \text{ M} = 1.032 \text{ M}$$

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

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 $\Delta G_{\text{sluč}}^\circ = \Delta H_{\text{sluč}}^\circ = 0$ pro N_2 a O_2

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

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

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

Reakční

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

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

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

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 $P_{\text{N}_2} = 0.8 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$ (rovnovážné)

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

Pro 2000 K

Předpoklad: ΔH_r a ΔS_r jsou nezávislé na teplotě

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

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

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

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

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

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

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

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

Pro 2500 K

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

Parní reformování zemního plynu

Teploty varu:

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

Teplota	Reakce	Vliv zvýšení tlaku	
		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

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

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

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