Geochemie exogenních procesů

3.

Stability

Rovnováhy, Gibbsova funkce

Rovnovážná konstanta

- Udává rozsah průběhu reakce před dosažením rovnováhy.
- Je dána poměrem produktů a reaktantů reakce v rovnováze:

$$a\mathrm{A}(g) + b\mathrm{B}(g) \leftrightarrow c\mathrm{C}(g) + d\mathrm{D}(g)$$

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

Definice rovnovážné konstanty: *součin molárních koncentrací produktů chemické reakce umocněných na příslušné koeficienty z rovnice ku součinu molárních koncentrací výchozích látek umocněných na příslušné koeficienty.*

Rovnovážná konstanta

- Z definice vyplývá:
  - Koncentrace pro vyjádření rovnovážné konstanty jsou vždy v $mol.L^{-1}$
  - Produkty jsou vždy v čitateli.
  - Reaktanty jsou vždy ve jmenovateli.
  - Exponenty jsou vždy koeficienty ve vyčíslené rovnici.

Rovnovážná konstanta

- Určuje poměr mezi reaktanty a produkty:

- $K > 10^{3}$ výrazněji převyšují produkty
- $K < 10^{-3}$ výrazně převyšují reaktanty
- $10^{3} > K > 10^{-3}$ výsledné koncentrace budou podobné

Pozn.

- Konvenčně se do rovnice počítá pouze s koncentracemi plynů a kapalin (roztoků), protože pevné látky mají konstantní koncentraci, která je už zahrnuta v K.

$$\mathrm{CaCO_3}(s) \leftrightarrow \mathrm{Ca^{2+}}(aq) + \mathrm{CO_3^{2-}}(g)$$

$$K_{eq} = [\mathrm{Ca^{2+}}][\mathrm{CO_3^{2-}}]$$
$$K_{eq} = 10^{-8.4}$$

- Rovnovážná konstanta je závislá na teplotě (a v mnohem menší míře i na tlaku).

Slučování vodíku a dusíku na amoniak

$$3\mathrm{H}_2(g) + \mathrm{N}_2(g) \leftrightarrow 2\mathrm{NH}_3\ (g)$$

$$K_{eq} = ?$$

Při teplotě 350 °C jsou rovnovážné molární koncentrace N_2 = 0,885; H_2 = 0,665; NH_3 = 1,230. Jaká je hodnota rovnovážné konstanty?

Příklad

- Calculate the value of the equilibrium constant, K_c , for the system shown, if 0.1908 moles of CO_2, 0.0908 moles of H_2, 0.0092 moles of CO, and 0.0092 moles of H_2O vapor were present in a 2.00 L reaction vessel were present at equilibrium.

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

Posouzení

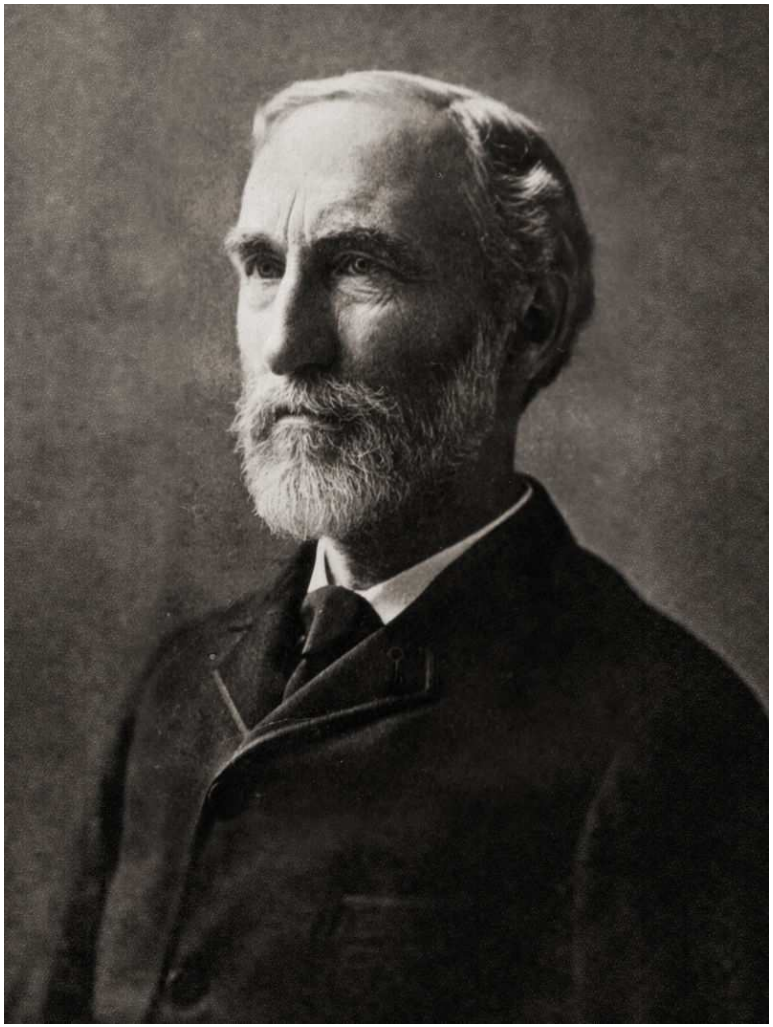
- Které procesy budou probíhat samovolně?

Posouzení

- Které procesy budou probíhat samovolně?
  - Roste celková entropie ($\Delta S > 0$)
  - Uvolňuje se energie ($\Delta H < 0$)

- Při posouzení tedy můžeme vycházet z $\Delta \mathbf{H}$, $\Delta \mathbf{S}$ a **T** (energie částic).

GIBBSOVA FUNKCE



By Unknown. Uploaded by Serge Lachinov (обработка для wiki) - Frontispiece of The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, in two volumes, eds. H. A. Bumstead and R. G. Van Name, (London and New York: Longmans, Green, and Co., 1906), Public Domain, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7919387

Josiah Willard Gibbs
(1839 – 1903)

Gibbsova funkce

$$\mathrm{d}q_{p,\text{systém}} = \mathrm{d}H_{\text{systém}}$$

$$\mathrm{d}q_{p,\text{okolí}} = -\mathrm{d}q_{p,\text{systém}} = -\mathrm{d}H_{\text{systém}}$$

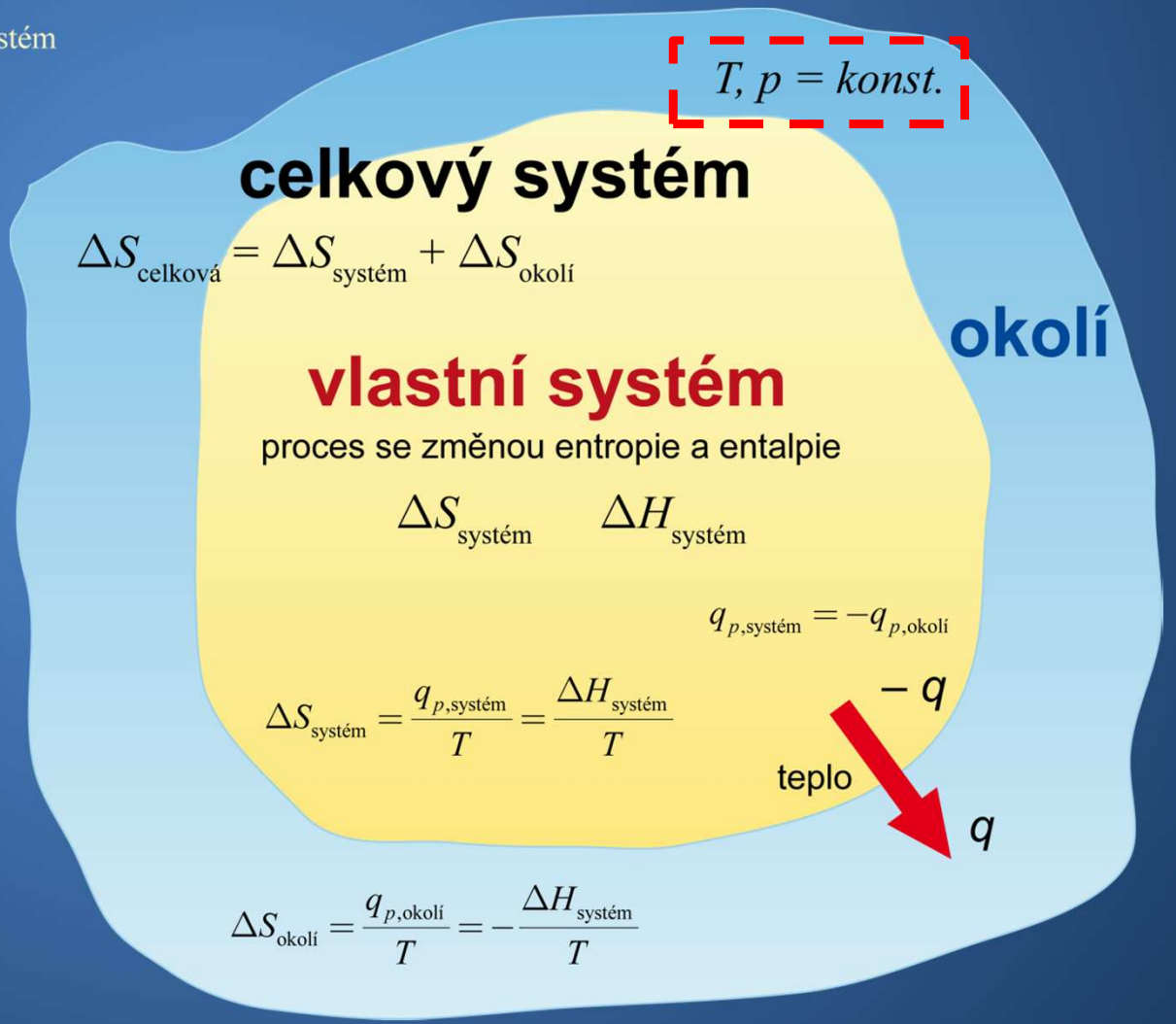
$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}S_{\text{systém}} + \mathrm{d}S_{\text{okolí}}$$

$$\mathrm{d}S_{\text{okolí}} = \frac{\mathrm{d}q_{p,\text{okolí}}}{T}$$

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}S_{\text{systém}} + \frac{\mathrm{d}q_{p,\text{okolí}}}{T}$$

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}S_{\text{systém}} - \frac{\mathrm{d}H_{\text{systém}}}{T}$$

změna entropie systému a okolí vyjádřena pomocí termodynamických veličin, vztahujících se k systému



Gibbsova funkce

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}S_{\text{systém}} - \frac{\mathrm{d}H_{\text{systém}}}{T}$$

$$T\mathrm{d}S_{\text{celková}} = T\mathrm{d}S_{\text{systém}} - \mathrm{d}H_{\text{systém}}$$

$$-T\mathrm{d}S_{\text{celková}} = \mathrm{d}H_{\text{systém}} - T\mathrm{d}S_{\text{systém}}$$

$$\mathrm{d}G_{\text{systém}} = -T\mathrm{d}S_{\text{celková}}$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S$$

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} = -\frac{\mathrm{d}G_{\text{systém}}}{T}$$

Přirozený proces

$$\mathrm{d}S_{\text{celková}} > 0$$

$$\mathrm{d}G < 0$$

Termodynamická rovnováha

$$\mathrm{d}G = 0$$

Gibbsova funkce

$$G = H - TS$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - d(TS) = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \quad (p = konst.)$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S \quad (T = konst.)$$

Zhodnocení Gibbsovy funkce

- Z hodnoty ΔG můžeme posoudit, zda bude reakce probíhat za uvažovaných podmínek.
- $\Delta G < 0$ znamená, že stabilnější jsou produkty (mají menší hodnotu G) a reakce bude probíhat směrem dopředu.
- $\Delta G > 0$ znamená, že stabilnější jsou reaktanty a reakce bude probíhat směrem zpět.
- V každém případě reakce nakonec dojde do rovnováhy a **$\Delta G = 0$**!

Gibbsova funkce

$$G = H - TS$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w$$

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}q - p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}q = T\mathrm{d}S$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

Gibbsova funkce

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

Závislost Gibbsovy funkce na teplotě a tlaku

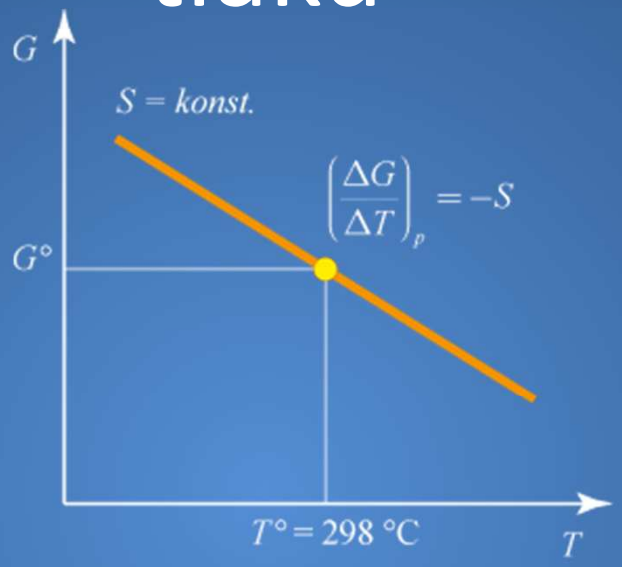
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

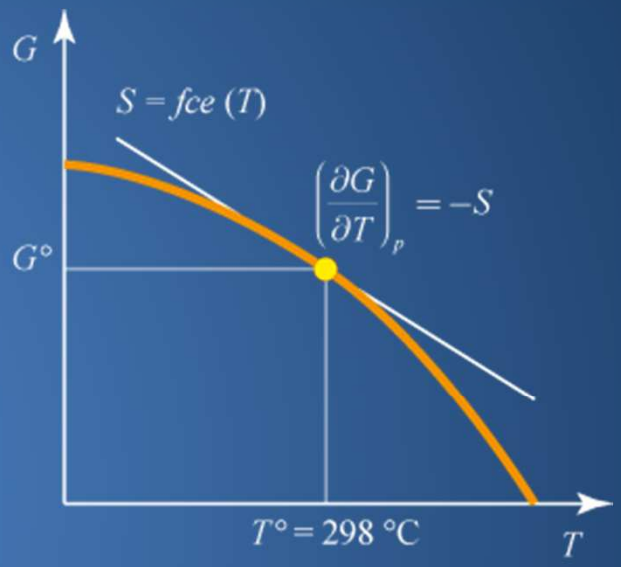
$$\mathrm{d}G = S\mathrm{d}T$$

$$\int_{G_1}^{G_2} \mathrm{d}G = \int_{T_1}^{T_2} S\mathrm{d}T$$

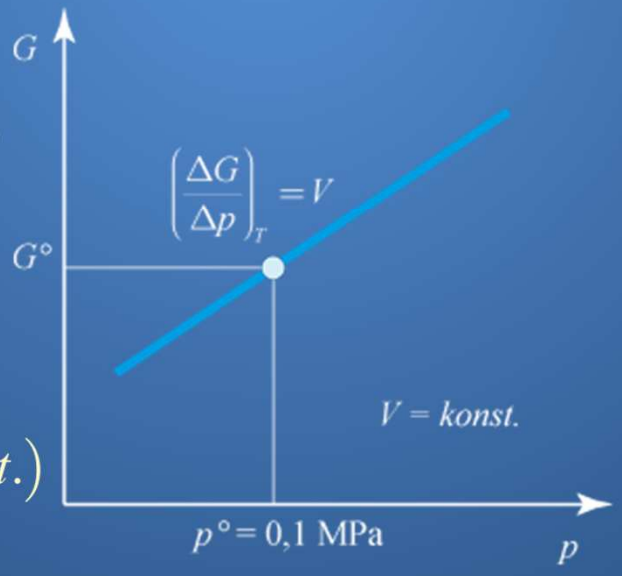
$$G_2 - G_1 = S\left(T_2 - T_1\right)$$

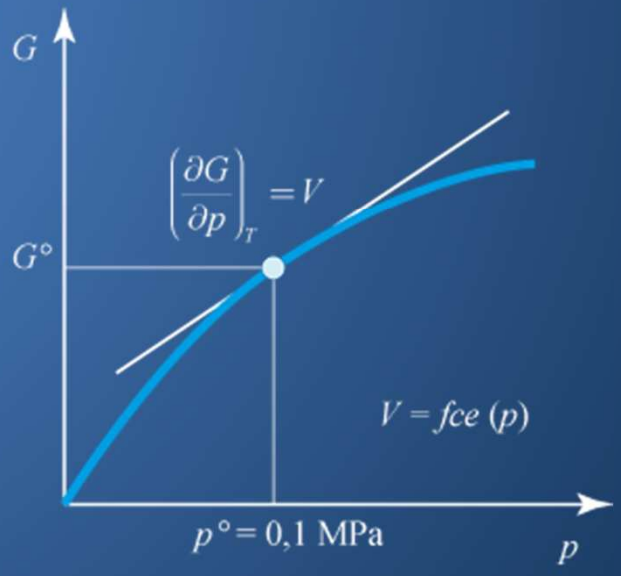
$$G_2 = G_1 - S\left(T_2 - T_1\right)$$





$$\Delta G_{T_2}^{\beta-\alpha} = \Delta G_{T_1}^{\beta-\alpha} - \Delta S^{\beta-\alpha}\left(T_2 - T_1\right)$$





$$\int_{G_1}^{G_2} \mathrm{d}G = \int_{T_1}^{T_2} S\mathrm{d}T$$

$$G_2 - G_1 = -S\left(T_2 - T_1\right) \quad (S = konst.)$$

$$G_2 = G_1 - S\left(T_2 - T_1\right)$$

Závislost Gibbsovy funkce na složení

obecná závislost *G* na podmínkách

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \mathrm{d}n$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p} = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T} = V$$

chemický potenciál

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$$

závislost *G* na *p*, *T* a složení pro látku A

$$\mathrm{d}G_{\mathrm{A}} = V_{\mathrm{A}}\mathrm{d}p - S_{\mathrm{A}}\mathrm{d}T + \mu_{\mathrm{A}}\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}$$

Závislost chemického potenciálu na složení

Plynné roztoky

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln X_A$$

$$G_{\text{čisté}} = n_A \mu_A^o + n_B \mu_B^o$$

$$G_{\text{smíš}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left(\mu_A^o + RT \ln X_A\right) + n_B \left(\mu_B^o + RT \ln X_B\right)$$

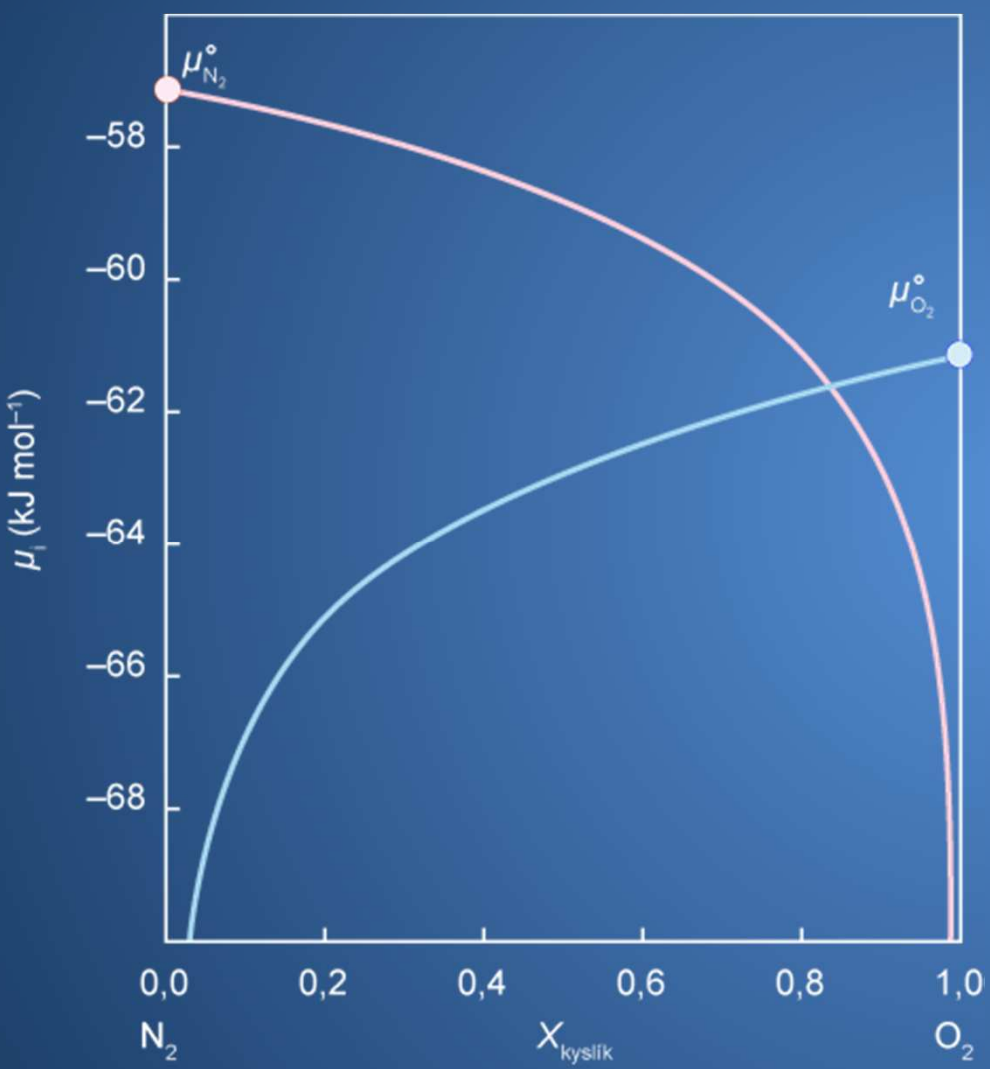
$$\Delta G_{\text{mís}} = G_{\text{smíš}} - G_{\text{čisté}} = n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B$$

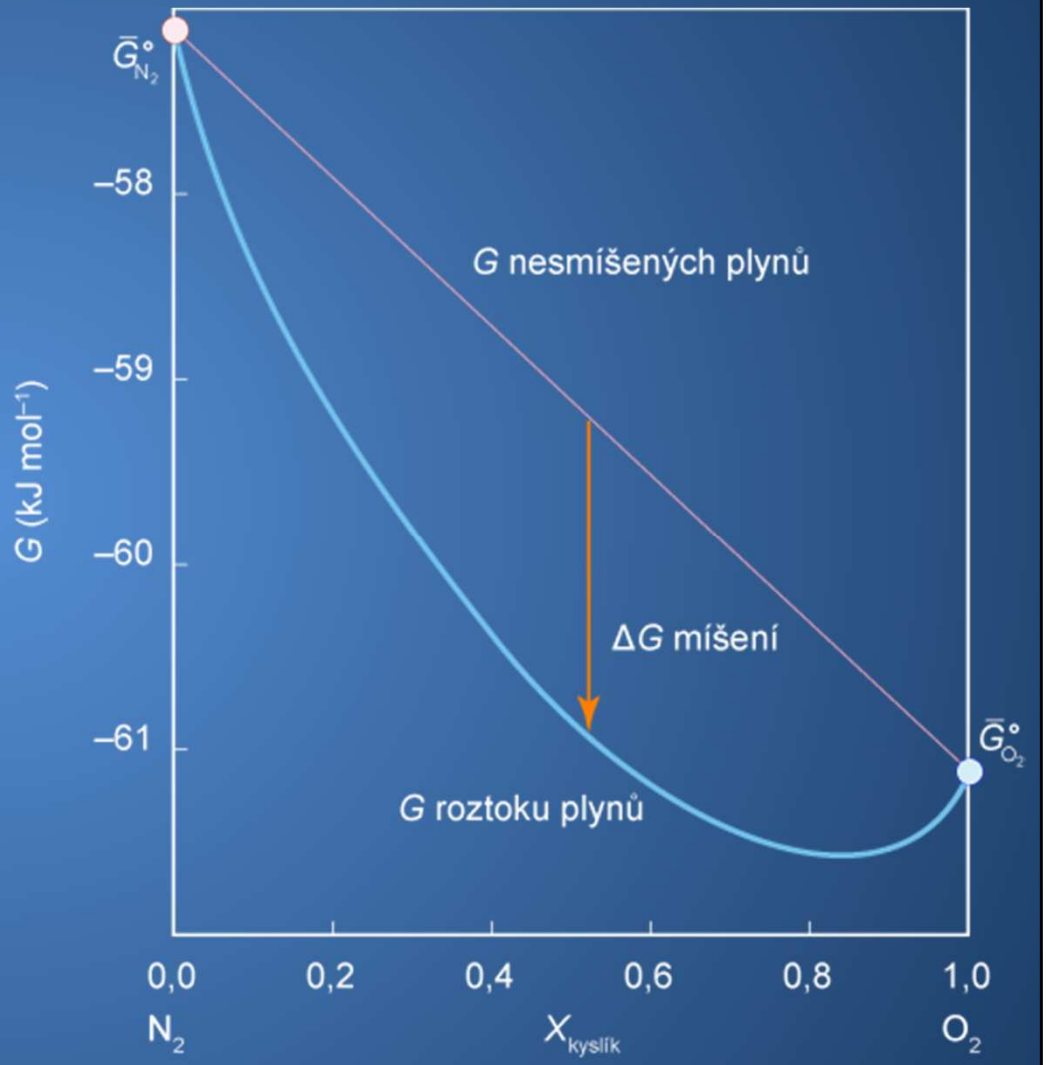
$$\Delta G_{\text{mís}} = nRT \left(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B\right)$$

$0 < X_A, X_B < 1$; $\ln X_A, \ln X_B < 0$

výraz $X_A \ln X_A + X_B \ln X_B$ je vždy záporný, míšením plynů vždy roste celková entropie

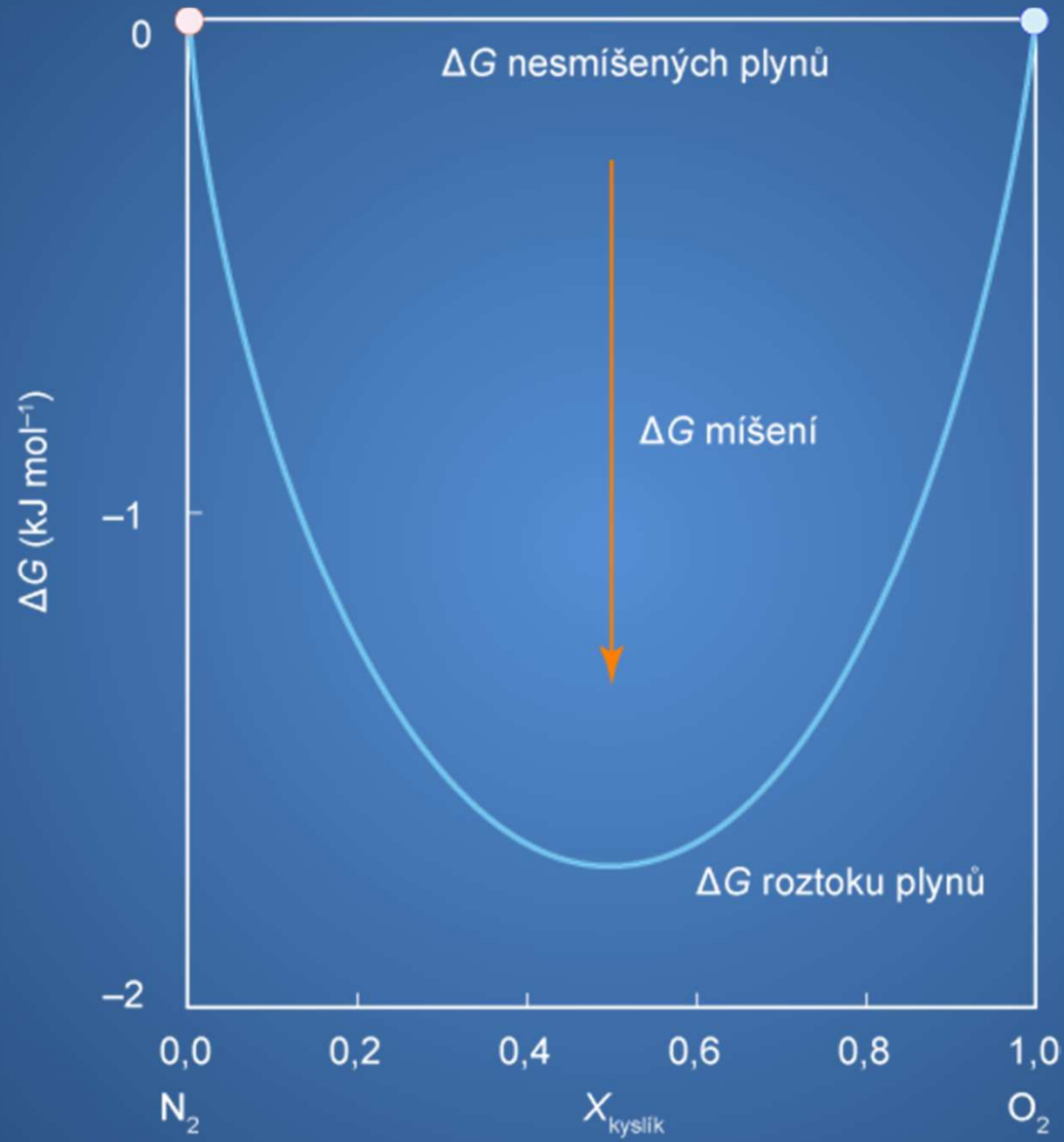
Plynné roztoky





Vznikem roztoku dojde vždy ke snížení chem. potenciálu jednotlivých plynů a tím i ke snížení hodnoty Gibbsovy funkce směsi plynů (dojde k růstu celkové entropie).

Plynné roztoky



Vznikem roztoku dojde vždy ke snížení chem. potenciálu jednotlivých plynů a tím i ke snížení hodnoty Gibbsovy funkce směsi plynů (dojde k růstu celkové entropie).

Souhrn

- První zákon říká, jaké procesy v přírodě probíhají:
  Probíhají je takové procesy, při kterých se zachovává energie.

- Druhý zákon říká, kterým směrem procesy probíhají:
  Procesy probíhají směrem, ve kterém celková entropie roste.

Entropie je definována vztahem

$$S = \frac{q}{T}$$

Měřítkem celkové změny entropie je Gibbsova funkce

$$G = H - TS$$

Pro vztah mezi změnou Gibbsovy funkce a celkovou entropií platí

$$dS_{\text{celk}} = -\frac{\mathrm{d}G}{T}$$

Souhrn

Hodnota Gibbsovy funkce závisí na teplotě, tlaku a složení

$$dG = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n$$

přičemž chemický potenciál μ látky A závisí na složení

$$\mu_\mathrm{A} = \mu_\mathrm{A}^\mathrm{o} + RT \ln X_\mathrm{A}$$

kde μ je roven hodnotě Gibbsovy funkce jednoho molu čisté látky.

V reálných systémech, jejichž chování se liší od ideálního, je nahrazena koncentrace aktivitou a odchylky od ideality jsou soustředěny do aktivitního koeficientu:

$$\mu_\mathrm{A} = \mu_\mathrm{A}^\mathrm{o} + RT \ln a_\mathrm{A} = \mu_\mathrm{A}^\mathrm{o} + RT \ln \gamma_\mathrm{A} X_\mathrm{A} = \mu_\mathrm{A}^\mathrm{o} + RT \ln X_\mathrm{A} + RT \ln \gamma_\mathrm{A}$$

Jiný pohled

- Můžeme vztah vyjádřit i jako:

$$H = G + TS$$

- Entalpie látky pak obsahuje dvě složky:
  1. G – složka energie, která může být reakcí uvolněna, a proto udává nestabilitu látky (podobně jako potenciální energie).
  2. TS – složka energie, která je neodlučně vázána ve vnitřním neuspořádání látky a je chemickými reakcemi nedostupná.

Příklad 1a

- Určete ΔG_r^o pro rozpouštění kalcitu.

$$CaCO3 => Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

  - G_f^o (Ca^{2+}) = -553,54 kJ/mol
  - G_f^o (CO_3^{2-}) = -527,89 kJ/mol
  - G_f^o (kalcit) = -1129,26 kJ/mol

- Co to vypovídá o charakteru reakce? A o povaze rovnováhy (pokud víme, že aktivita iontů v roztoku za standardního stavu je rovna 1)?

Příklad 1b

- Jaké bude reakční teplo rozpouštění kalcitu?

$$\Delta H^0_{f\,CaCO_3} = -1206.9 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta H^0_{f\,Ca^{2+}} = -542.8 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta H^0_{f\,CO_3^{2-}} = -677.1 \text{ kJ/mol}$$

Příklad 1c

- Jaká bude změna entropie při rozpouštění kalcitu za standardních podmínek?
  - S_f^o (Ca^{2+}) = -53,2 J/K
  - S_f^o (CO_3^{2-}) = -56,9 J/K
  - S_f^o (kalcit) = 92,9 J/K

Příklad 1 finále

- Jakou hodnotu bude mít ΔG_r^o pro rozpouštění kalcitu spočítáme-li ho z hodnoty H a S pro standardní stav (tj. předchozí dva výpočty).

Příklad 2

- Zjistěte (a) **změnu Gibbsovy funkce** a (b) **celkovou změnu entropie** při polymorfní přeměně 1 molu kalcitu na aragonit při teplotě 25 °C a tlaku 1 bar.
- Gibbsova funkce kalcitu je –1128,84 kJ/mol a aragonitu –1127.79 kJ/mol.

STABILITA

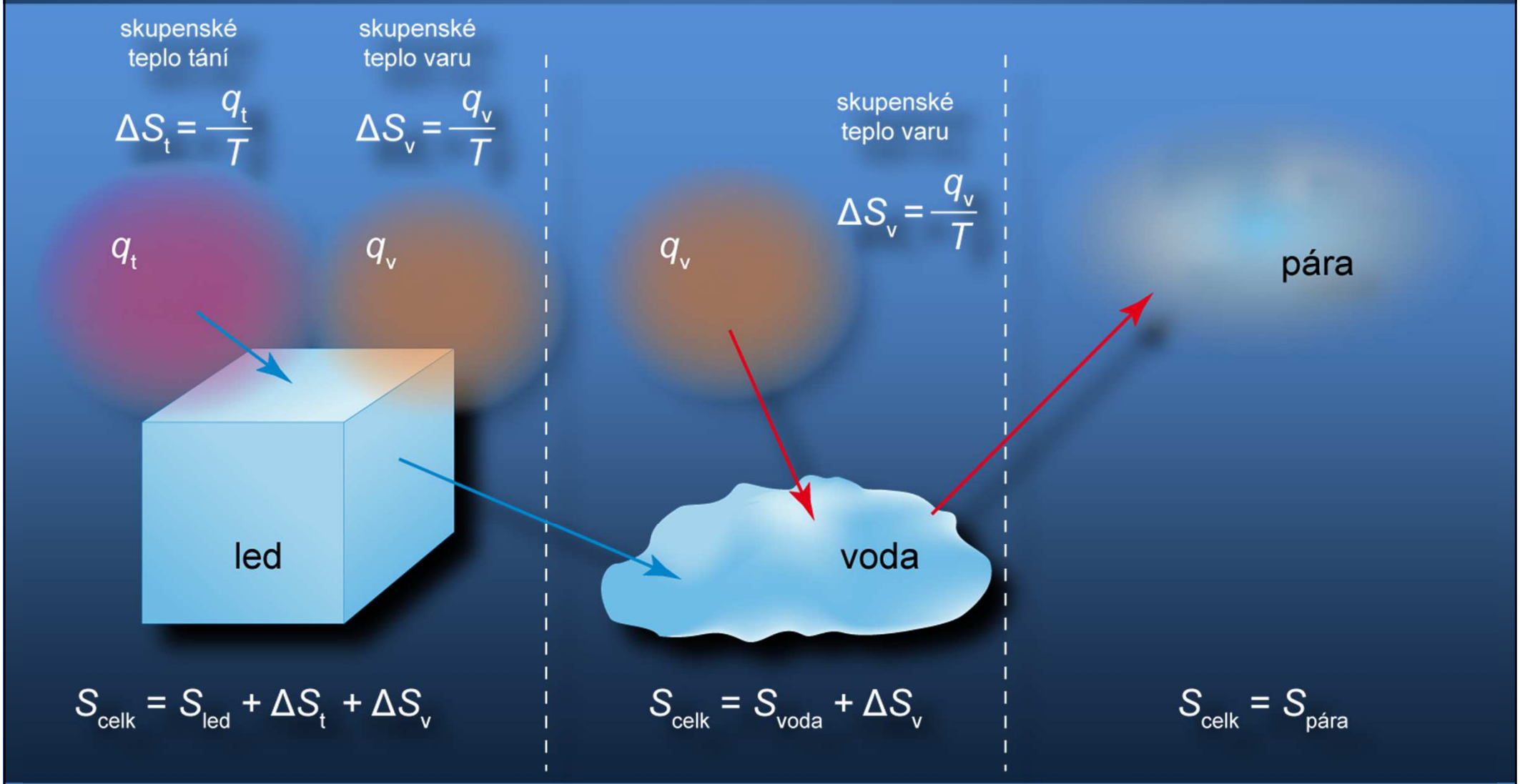
Stabilita

- za daných podmínek se systém snaží dosáhnout maximální celkové entropie, tedy minimální hodnoty Gibbsovy funkce
- za rovnováhy jsou hodnoty molárních Gibbsových funkcí tedy chemických potenciálů jednotlivých složek v celém systému stejné bez ohledu na to, v jakých fázích se vyskytují

Stabilita

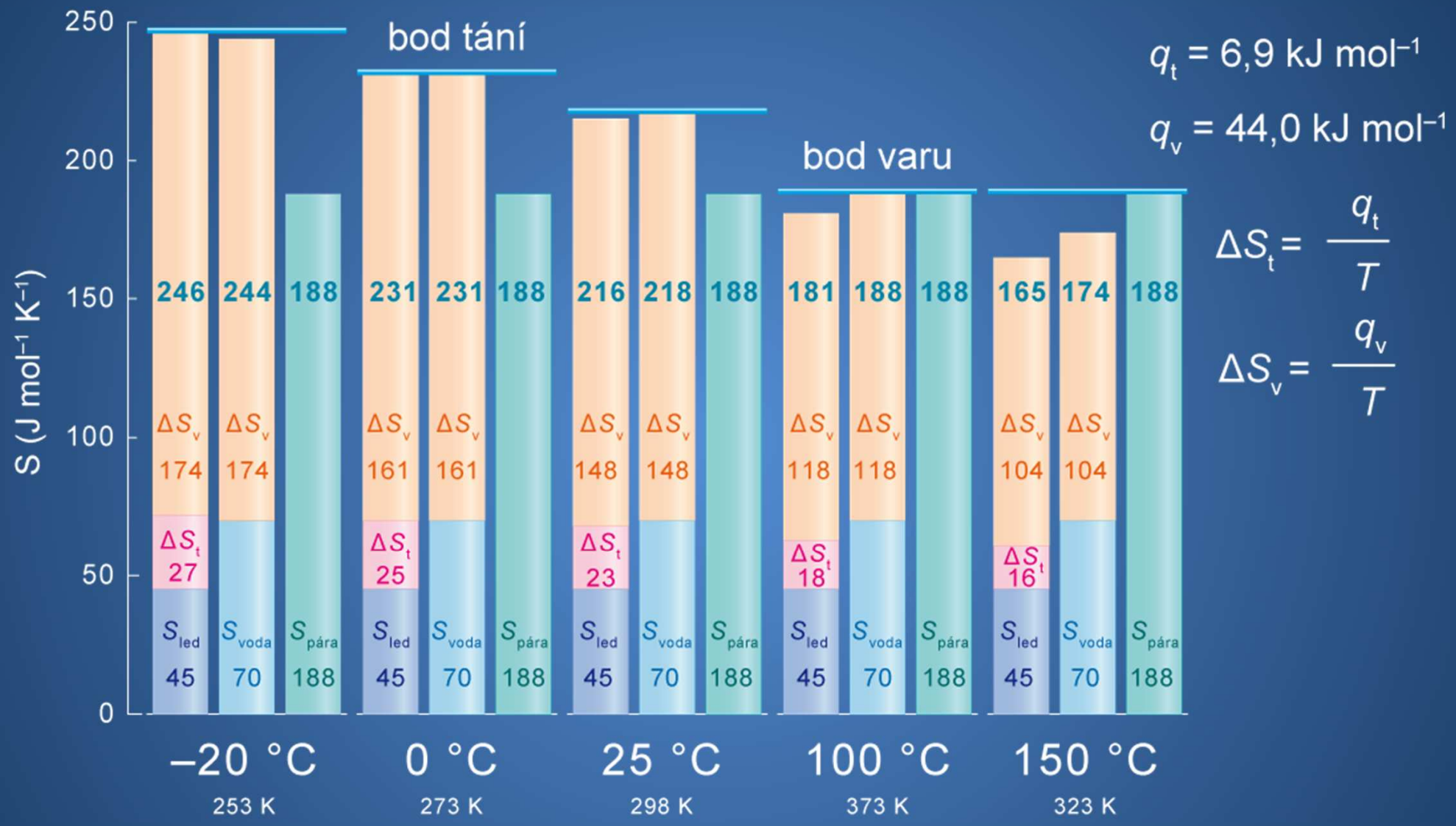
- Pokud za daných podmínek (*T*, *p* a složení) existuje stav s nižší hodnotou Gibbsovy funkce, snaží se Příroda systém do tohoto stavu převést, protože tím zvýší celkovou entropii. **Systém bude za daných podmínek nestabilní**.
- Pokud dosáhl systém za daných podmínek stavu s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce (nejvyšší celkovou entropií), vedla by změna stavu systému ke zvýšení hodnoty Gibbsovy funkce a tedy ke snížení celkové entropie. Takové změny Příroda nepřipouští. **Systém bude za daných podmínek stabilní.**

Porovnání celkových entropií



Složky entropií systému s H_2O v různých stavech.

Celkové entropie systému s H_2O



Porovnání celkových entropií systému s H_2O v různých stavech při různých teplotách.

Pro ilustraci byla zanedbána teplotní závislost entropií ledu, vody, páry a skupenských tepel tání a varu na teplotě. Tyto změny entropií v závislosti na teplotě by mírně modifikovaly jednotlivé hodnoty, základní vztahy mezi celkovými entropiemi systému v jednotlivých stavech by však zůstaly stejné.

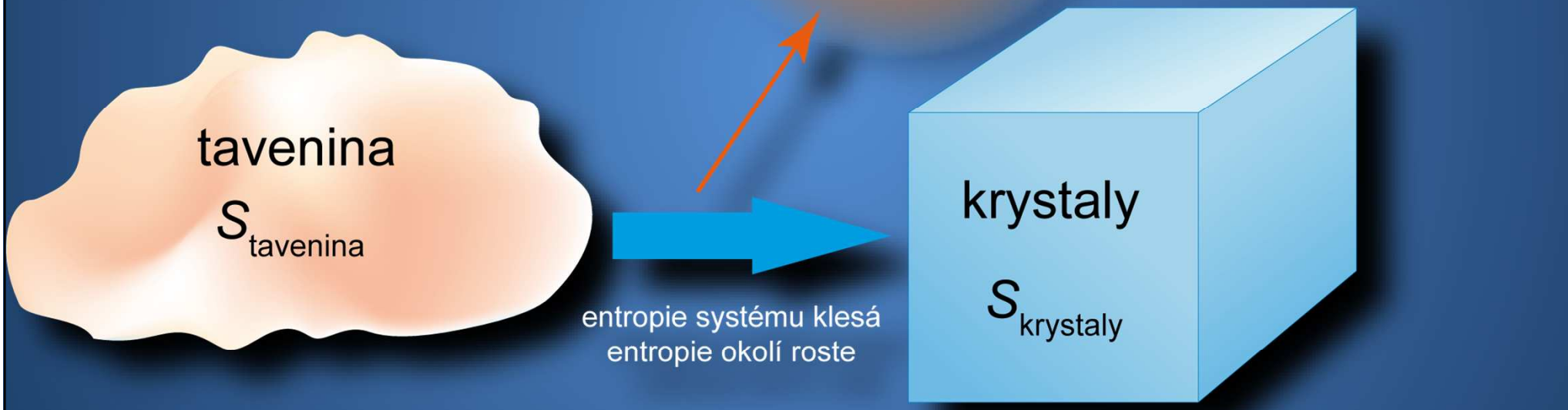
Porovnání entropie systému při krystalizaci

$q_{krystalizace} = -q_{tání}$

skupenské teplo krystalizace

$q_{krystalizace} = \Delta H_{krystalizace}$

$\Delta S_{krystalizace} = \frac{q_{krystalizace}}{T}$



$S_{celk} = S_{tavenina}$

$S_{celk} = S_{krystaly} + \Delta S_{krystalizace}$

Závislost stability fází na teplotě a tlaku

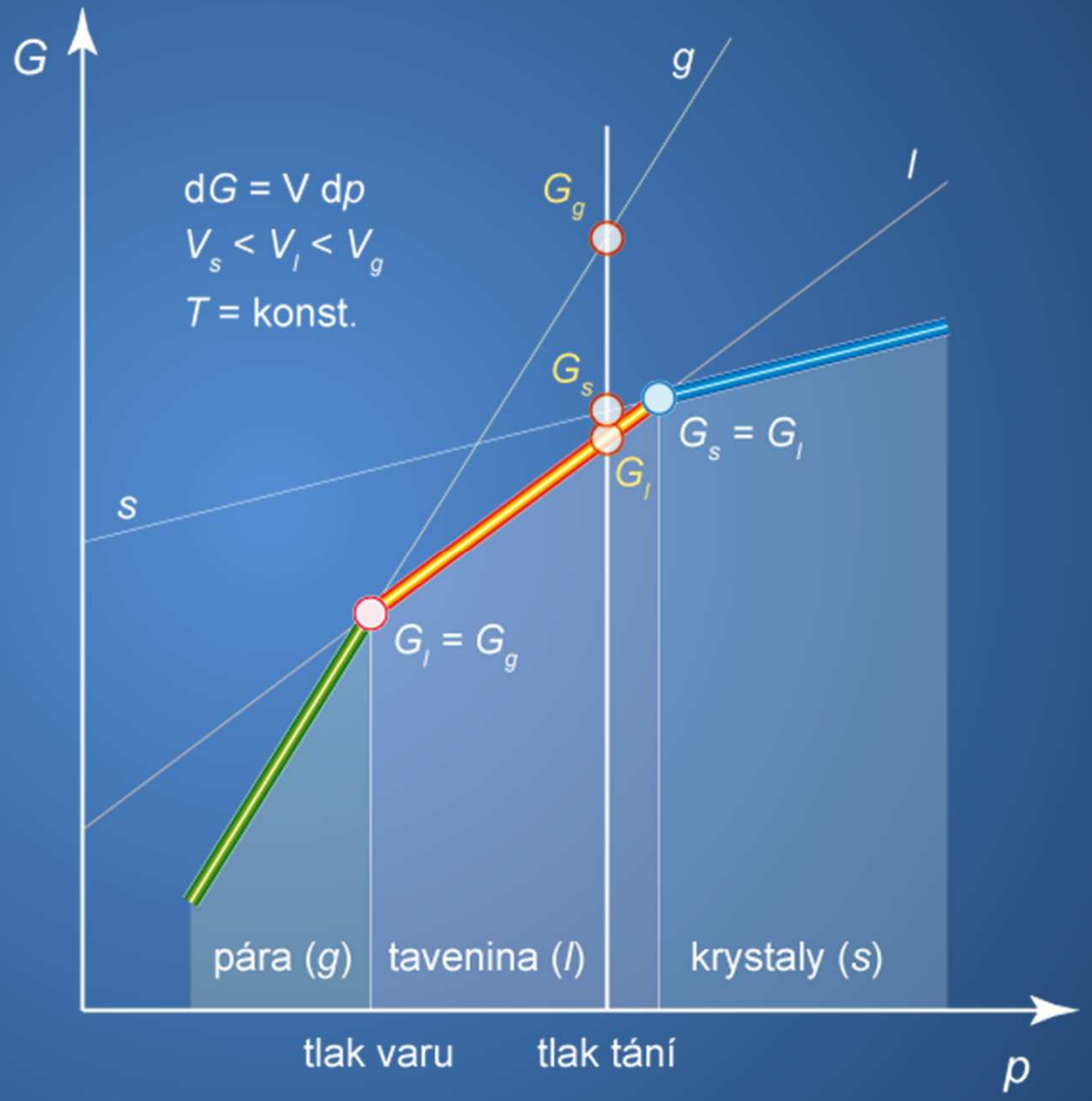
Může se měnit tlak, teplota a složení zůstávají konstantní.

p

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p$$

$$G = G^{\circ} + V\left(p - p^{\circ}\right)$$



O stabilitě rozhoduje hodnota Gibbsovy funkce, která je ukazatelem na celkovou entropii systému. Za určitých podmínek *T* a *p* systém volí stav s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce (nejvyšší celkovou entropií).

S rostoucím tlakem roste Gibbsova funkce přímo úměrně vlastnímu objemu látek. Pro plyny roste nejrychleji, pro pevné látky nejpomaleji. Proto dostávají za vysokých tlaků přednost stav s nejmenším objemem (nejnižší hodnota Gibbsovy funkce).

Závislost stability fází na teplotě a tlaku

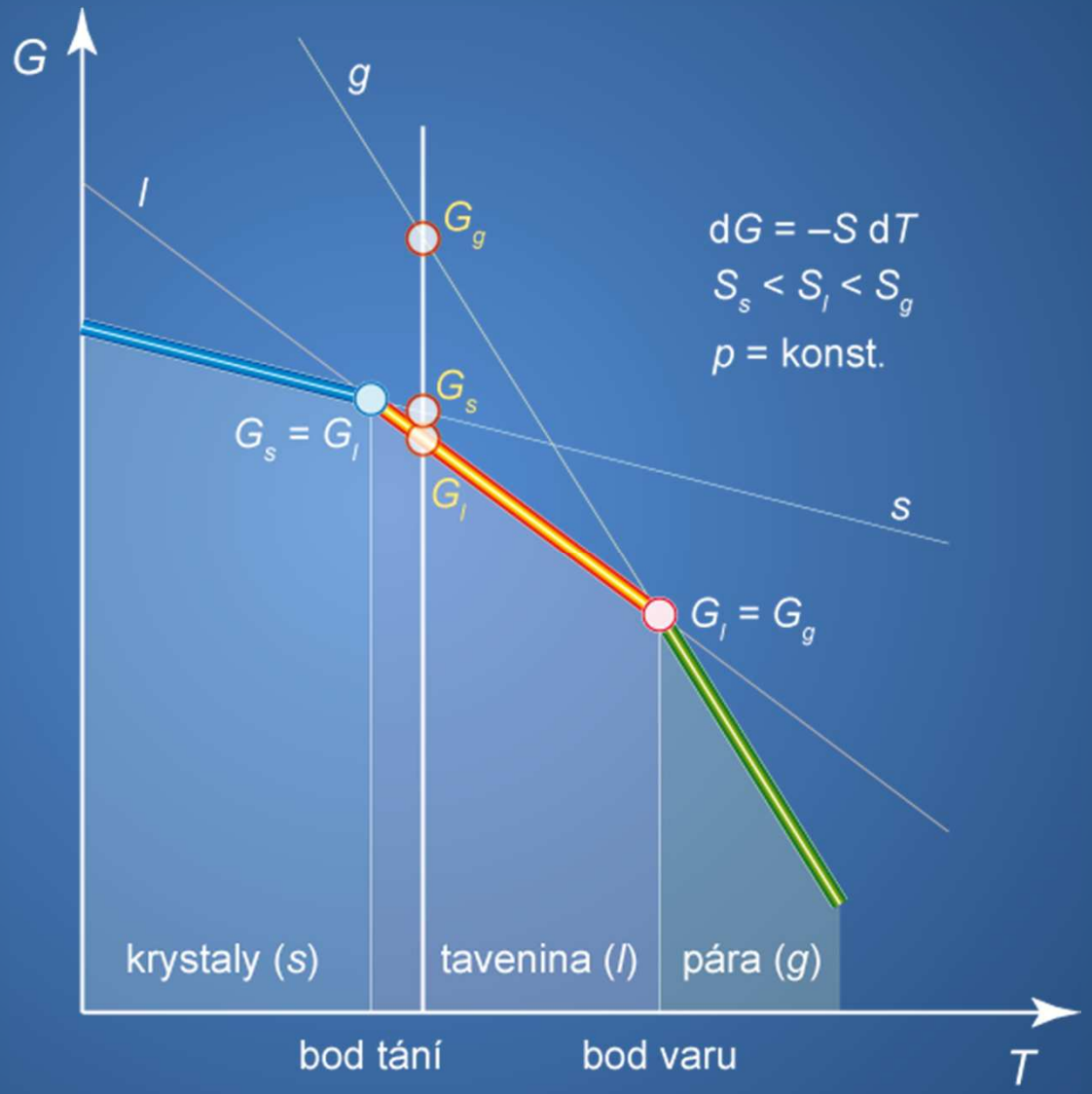
Může se měnit teplota, tlak a složení zůstávají konstantní.

T

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T$$

$$G = G^{\circ} - S\left(T - T^{\circ}\right)$$



O stabilitě rozhoduje hodnota Gibbsovy funkce, která je ukazatelem na celkovou entropii systému. Za určitých podmínek *T* a *p* systém volí stav s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce (nejvyšší celkovou entropií).

S rostoucí teplotou klesá Gibbsova funkce přímo úměrně záporné hodnotě vlastní entropie systému. Pro krystalické fáze klesá nejpomaleji (nízká hodnota entropie), pro plynné fáze klesá nejrychleji (nejvyšší hodnota entropie). Proto dostávají při vysokých teplotách přednost nejméně uspořádané fáze.

Systémy s proměnlivým složením fází

- chemické reakce
- tavení ve vícesložkovém systému
- rozpuštění ve vodě

Ke změnám v hodnotě chemických potenciálů jednotlivých složek a hodnot Gibbsovy funkce jednotlivých fází dochází nejen v důsledku změny teploty a tlaku, ale také v důsledku změny koncentrace složek v některých nebo všech fází.
Teplota a tlak jsou obvykle určeny zvnějšku systému, koncentrace složek v jednotlivých fázích se může měnit nejen dodáváním složek zvnějšku systému a odvodem složek mimo systém, ale také přechodem složek mezi jednotlivými fázemi.

Odvození základních vztahů

$$A + 2B \rightarrow 3C + 2D$$

Pro modelovou reakci, která probíhá při určité teplotě a tlaku, je možné sledovat průběh hodnoty Gibbsovy funkce v závislosti na tom, jak „daleko“ reakce proběhne. Tlak a teplota se v průběhu reakce nemění a proto bude změna hodnoty Gibbsovy funkce v závislosti na teplotě a tlaku nulová. Při modelovém průběhu jsou na začátku v systému přítomny jen čisté výchozí látky A a B, na konci reakce jsou v systému přítomny jen čisté produkty C a D.
Průběh hodnot Gibbsovy funkce v závislosti na tom, jaká část výchozích látek se přeměnila na produkty, zároveň ukazuje, jak se mění celková entropie systému. Podle druhého zákona termodynamiky budou změny v systému směřovat k dosažení nejnižší hodnoty Gibbsovy funkce a tím k dosažení maximální celkové entropie.

$$\mathrm{A} + 2\mathrm{B} \rightarrow 3\mathrm{C} + 2\mathrm{D}$$

K vyjádření stupně přeměny výchozích látek na produkty je možné použít tzv. pokročilost reakce (rozsah reakce), která udává, jakou část cesty systém urazil od výchozích látek k produktům.

$$\begin{aligned} &\text{na počátku:} && \xi = 0 \\ &\text{na konci:} && \xi = 1 \end{aligned}$$

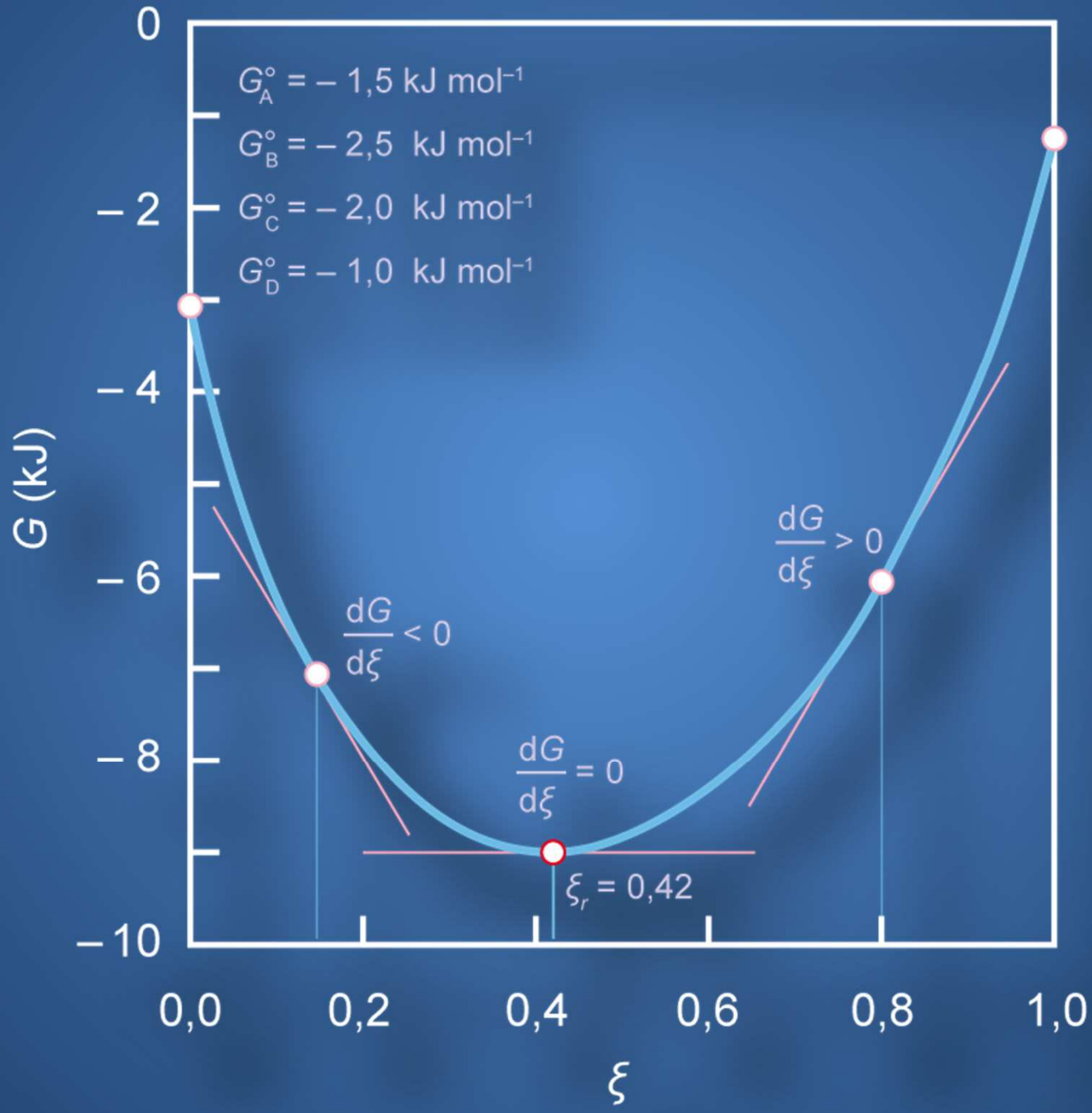
Změna v zastoupení složek v systému v závislosti na pokročilosti reakce ξ je pak dána vztahy

$$\begin{aligned} \mathrm{d}n_{\mathrm{A}} &= -\mathrm{d}\xi \\ \mathrm{d}n_{\mathrm{B}} &= -2\mathrm{d}\xi \\ \mathrm{d}n_{\mathrm{C}} &= +3\mathrm{d}\xi \\ \mathrm{d}n_{\mathrm{D}} &= +2\mathrm{d}\xi \end{aligned}$$

Hodnota Gibbsovy funkce systému je ve kterémkoliv okamžiku dána součtem hodnoty Gibbsovy funkce jednotlivých složek

$$G_{\mathrm{syst}} = G_{\mathrm{A}} + G_{\mathrm{B}} + G_{\mathrm{C}} + G_{\mathrm{D}}$$

Závislost Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce



Pro závislost Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce obdržíme

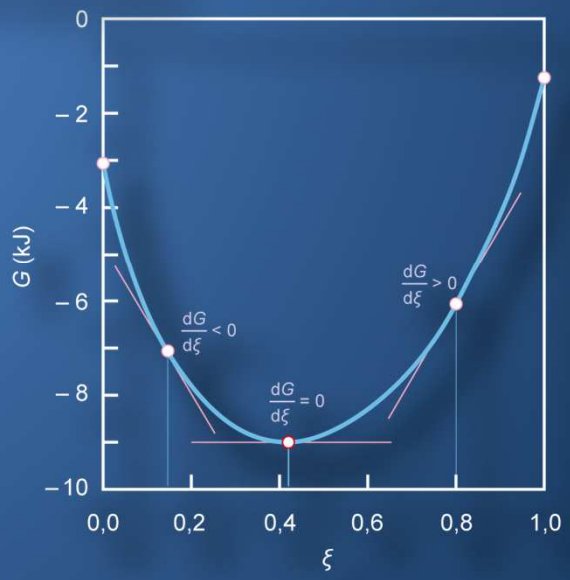
$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} = 3\mu_C + 2\mu_D - \mu_A - 2\mu_B$$

Hodnota dG/dξ představuje směrnici tečny k závislosti hodnoty Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce. Pokud bude tato směrnice záporná, pak dojde dalším pokračováním reakce z leva do prava k poklesu Gibbsovy funkce a reakce bude mít tendenci pokračovat. Pokud bude směrnice kladná, pak by dalším pokračováním reakce hodnota Gibbsovy funkce systému rostla. Reakce bude mít naopak tendenci probíhat z prava do leva.
Minima Gibbsovy funkce a tedy rovnováhy bude dosaženo v bodě, kdy bude mít tato směrnice nulovou hodnotu.

$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} < 0$ z leva do prava

$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} > 0$ z prava do leva

$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} = 0$ rovnováha



Směrnice závislosti hodnoty Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce se označuje jako reakční Gibbsova funkce ΔG_r

$$\Delta G_r = \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} = 3\mu_\mathrm{C} + 2\mu_\mathrm{D} - \mu_\mathrm{A} - 2\mu_\mathrm{B}$$

o60a

Dosazením za chemické potenciály a další úpravou

$$\Delta G_r = 3\left(\mu_C^o + RT\ln a_C\right) + 2\left(\mu_D^o + RT\ln a_D\right) - \left(\mu_A^o + RT\ln a_A\right) - 2\left(\mu_B^o + RT\ln a_B\right)$$

$$\Delta G_r = 3\mu_C^o + 2\mu_D^o - \mu_A^o - 2\mu_B^o + 3RT\ln a_C + 2RT\ln a_D - RT\ln a_A - 2RT\ln a_B$$

$$\Delta G_r = 3G_C^o + 2G_D^o - G_A^o - 2G_B^o + 3RT\ln a_C + 2RT\ln a_D - RT\ln a_A - 2RT\ln a_B$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT\ln a_C^3 + RT\ln a_D^2 - RT\ln a_A - RT\ln a_B^2$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^o + RT\ln\frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2}$$

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

ΔG°_r je **standardní Gibbsova reakční funkce** (nebo standardní hodnota reakční Gibbsovy funkce) a je rovna rozdílu standardních hodnot Gibbsovy funkce látek na pravé straně a látek na levé straně chemické reakce. Koeficient Q se označuje jako **reakční kvocient** a je roven součinu okamžitých aktivit (koncentrací) produktů umocněných na příslušné koeficienty, děleného součinem aktivit (koncentrací) reaktantů umocněných na příslušné koeficienty.

$$\Delta G_r^o = 3G_C^o + 2G_D^o - G_A^o - 2G_B^o$$

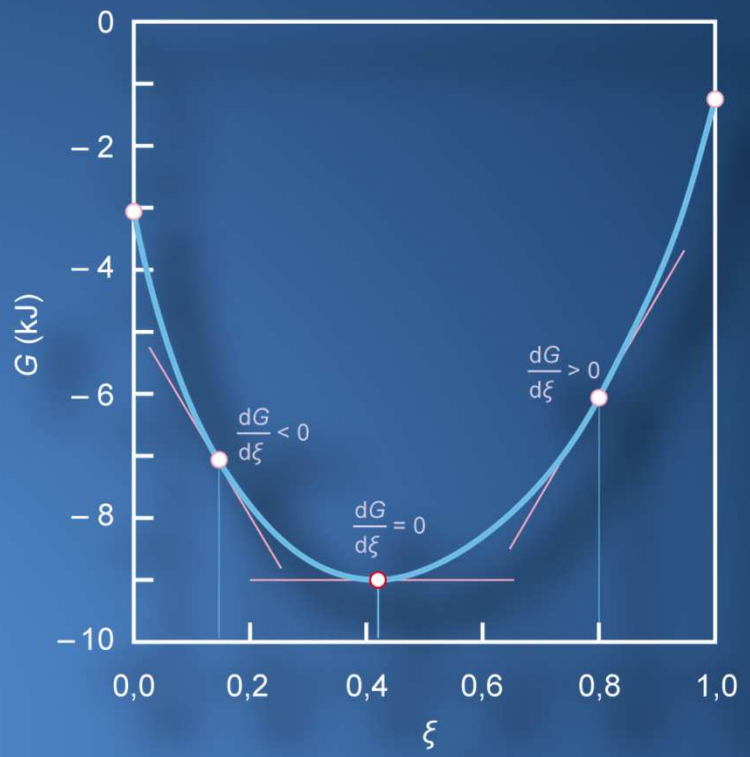
$$Q = \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2}$$

Za rovnováhy

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} = \Delta G_r = 0$$

$$0 = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln \frac{a_{\mathrm{C}}^3 a_{\mathrm{D}}^2}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^2} = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^{\circ}}{RT}$$



Význam

Za rovnováhy je reakční Gibbsova funkce rovna nule, systém má tendenci v tomto stavu s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce setrvávat. Reakční kvocient *Q* se za těchto podmínek stává rovnovážnou konstantou *K*. Rovnovážná konstanta je jednoznačně určena rozdílem standardních hodnot Gibbsovy funkce látek, které se zúčastňují reakce.
Tento klíčový vztah platí pro jakékoliv přeměny, jejichž výsledkem je změna koncentrací některých nebo všech složek systému. V podstatě změny hodnoty Gibbsovy funkce systému není samotné „spojování“ a „rozpojování“ složek systému (atomů, iontů, molekul), ale změna jejich koncentrací v důsledku tohoto „spojování“ a „rozpojování“, tedy změna zředění a s tím spojená změna Gibbsovy funkce příslušné složky v podobě členu *RT* ln *a*.

Pokud by modelová reakce neprobíhala v prostředí, kde alespoň některé složky vytvářejí roztok – nedocházelo by ke změně koncentrace, hodnoty Gibbsovy funkce by zůstávaly konstantní. Za daných podmínek teploty a tlaku by dostala jednoznačně přednost kombinace látek, které mají při dané teplotě a tlaku nižší hodnotu Gibbsovy funkce (A a B nebo C a D). Jen změnou vnějších podmínek (teploty, tlaku nebo obou) lze dosáhnout stavu, kdy mohou být uvedené látky ve vzájemné rovnováze. V případě, že dané látky vytvářejí roztok, pak může systém dosáhnout minima Gibbsovy funkce i vnitřními změnami v systému změnou koncentrace složek v důsledku chemických reakcí, rozpouštění nebo tavení a krystalizace.

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^{\circ}}{RT}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{-\Delta G_r^{\circ}}{RT}\right)$$

$$\mathrm{d}\ln K = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{R}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$

Uvedený vztah ukazuje, jak se změní rovnovážná konstanta *K* (přesněji ln *K*), když se změní teplota o hodnotu d*T*. Hodnota ΔH°_r je standardní reakční entalpie - rozdíl entalpií látek na pravé a levé straně reakce.

$$K_T = K_{T^{\circ}} e^{-\frac{\Delta H_r^{\circ}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^{\circ}}\right)}$$

Van‘t Hoffova rovnice

Pro vyjádření změny K se změnou teploty

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

Můžeme integrovat na

$$\log K_{T_1} - \log K_{T_2} = \frac{-\Delta H_r^0}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Příklad

- Jaká je hodnota součinu rozpustnosti (= rovnovážná konstanta rozpouštění) kalcitu při 25 °C a 1 atm?

$$\Delta G^0_{f\,CaCO_3} = -1128.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0_{f\,Ca^{2+}} = -553.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^0_{f\,CO_3^{2-}} = -527.8 \text{ kJ/mol}$$

Příklad

- V podzemních krasových systémech je průměrná teplota 10 °C. Jaká bude odpovídající disociační konstanta pro kalcit?

$$\Delta H^0_{f\,CaCO_3} = -1206.9 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta H^0_{f\,Ca^{2+}} = -542.8 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta H^0_{f\,CO_3^{2-}} = -677.1 \text{ kJ/mol}$$

Souhrn

Základní principy platné při posuzování stability a přeměn systémů:

1. při jakémkoliv procesu se energie zachovává
2. při jakémkoliv procesu celková entropie roste

Z těchto dvou principů pak vyplývá

$$dS_{celk} > 0 \text{ a tedy } dG < 0$$

Pro Gibbsovu funkci a související veličiny pak platí

$$dS_{celk} = -\frac{dG}{T} \qquad G = H - TS$$

$$dG = Vdp - SdT + \mu dn \qquad \mu = \mu^{\circ} + RT \ln X$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^{\circ}}{RT} \qquad K_T = K_{T^{\circ}} e^{\frac{-\Delta H_r^{\circ}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ}}\right)}$$

S pomocí těchto vztahů lze řešit jakýkoliv problém rovnováhy a přeměn.

Zdroje

- Necitované obrázky jsou použity se svolením autora – doc. Josefa Zemana