

# C7790

# Počítačová chemie a molekulové modelování I

C7800 Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

## 4. Rovnováha & kinetika

Petr Kulhánek

[kulhanek@chemi.muni.cz](mailto:kulhanek@chemi.muni.cz)

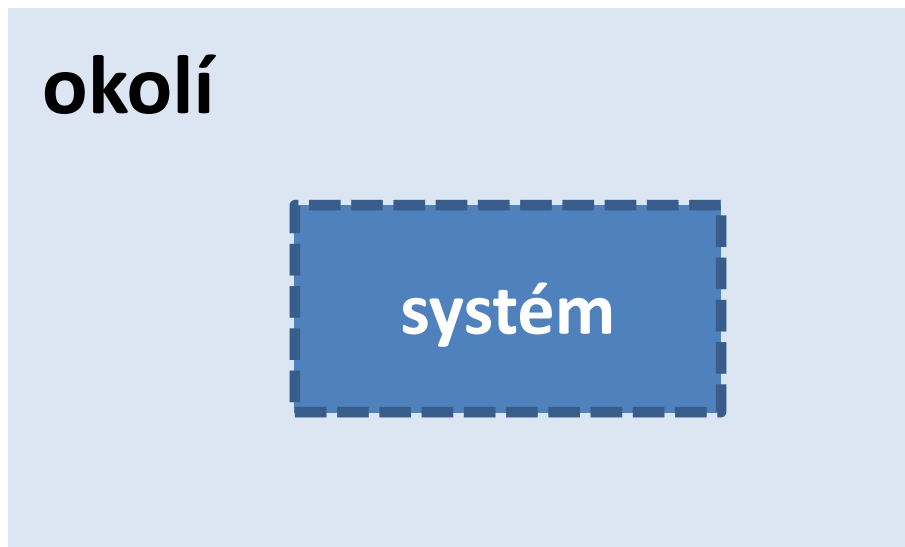
Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta  
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno

# Termodynamika

Aneb co byste již měli znát ....

# System a jeho okolí

**system** - část prostoru a jeho hmotná náplň, která je předmětem termodynamické úvahy



system je od okolí oddělen **skutečnými** nebo **smyšlenými** stěnami

**izolovaný systém** nepřijímá ani nepředává okolí hmotu ani energii

**uzavřený systém** nepřijímá ani nepředává okolí hmotu, může s ním však vyměňovat energii

**otevřený systém** může s okolím vyměňovat hmotu i energii

# Stav a vlastnosti systému

**Stav systému** je určen, pokud jsou známy všechny vlastnosti, nutné k jeho úplnému termodynamickému popisu.

**Termodynamické vlastnosti** systému jsou **stavovými funkcemi**. Jejich hodnoty nezávisí na cestě po níž se systém do daného stavu dostal.

Termodynamické vlastnosti se dělí do dvou skupin, na vlastnosti **extenzivní** a **intenzivní**.

**Extenzivní vlastnosti** závisí na hmotě systému a jsou aditivní. Hodnota extenzivní vlastnosti je rovna součtu hodnot jednotlivých částí, ze kterých je systém složen. Příkladem je hmotnost, energie, objem.

**Intenzivní vlastnosti** nezávisí na velikosti ani hmotě systému a jsou tedy neaditivní. Příkladem je teplota, tlak, koncentrace.

# Termodynamický děj a rovnováha

**Termodynamický děj** odpovídá změně stavu systému. Může se jednat o změnu objemu, teploty, tlaku, změnu skupenství nebo změnu způsobenou chemickou reakcí.

**Termodynamická rovnováha** je stav, při kterém se v čase nemění žádná stavová veličina systému. (V systému mohou stále probíhat chemické či jiné přeměny. Ty však musí probíhat v součinnosti tak, že ve výsledku nemají na stav systému vliv.)

## Termodynamické věty:

- 0. věta o termodynamické rovnováze více systémů
- 1. věta zákon zachování energie
- 2. věta o samovolnosti dějů
- 3. věta o absolutní entropii

# První věta

Postuluje vnitřní energii jako stavovou veličinu pro jejíž změnu platí:

$$dU = dQ + dW$$

změna vnitřní energie systému

teplo vyměněné s okolím  
(forma energie)

vykonaná práce  
(forma energie)

Jedná se o zobecnění zákona zachování energie na disipativní systémy, tj. takové systémy, které se svým okolím vyměňují teplo a práci.

Znaménková konvence pro změnu energie:

- + (kladná) - systém energii přijímá
- (záporná) - systém energii uvolňuje

$d$  úplný diferenciál (U je funkcí vlastností systému, **stavová funkce**)

$d$  neúplný diferenciál (Q a W není funkcí vlastností systému, **nejedná se o stavové veličiny**, jedná se o procesní změny veličiny)

# Druhá věta

Postuluje entropii systému **S** jako stavovou veličinu pro jejíž změnu platí:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

vratný děj

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

nevratný děj (spontánní, samovolný)

Nejdůležitější postulát termodynamiky, který hovoří o směru, kterým plyne čas. Směr času je dán plynutím nevratných dějů.

**Pro izolovaný systém je směr plynutí času totožný s nárůstem entropie.**

**Samovolné děje jsou doprovázeny nárůstem entropie.**

**V izolovaném systému entropie roste až do dosažení rovnováhy, kdy dosáhne maximální, konstantní hodnoty.**

# Samovolnost dějů

Aneb co byste již měli znát ....



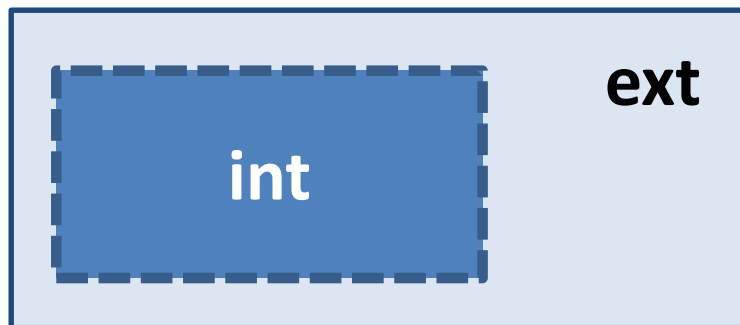
# Entropie a samovolnost

$$dS \geq 0$$

nevratný děj (spontánní, samovolný)

Pro **izolovaný systém** je směr plynutí času totožný s nárůstem entropie.

V **izolovaném systému** entropie roste až do dosažení rovnováhy, kdy dosáhne maximální, konstantní hodnoty.



~~$\Delta S_{\text{int}}$~~

Znalost změny entropie vnitřního systému (int, systému zájmu) není dostačující k posouzení toho, zda-li bude změna probíhat samovolně. Je nutné posoudit změnu entropie **systému včetně jeho okolí**.

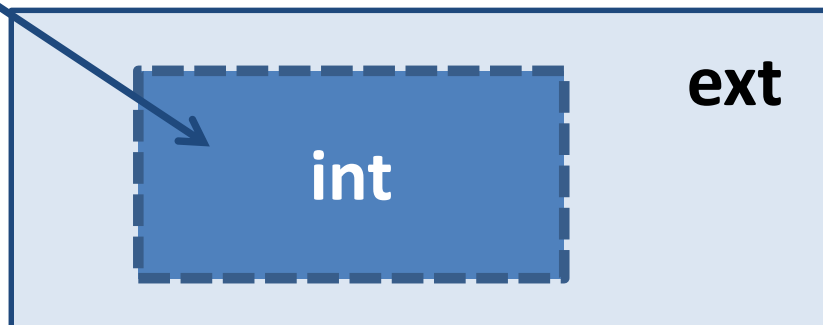
# Volná energie a samovolnost děje

Existuje veličina, která je vlastností vnitřního systému, ale je zároveň schopná popsat změnu entropie systému včetně jeho okolí?

Samovolný proces:

$$\Delta S_{ext} + \Delta S_{int} \geq 0$$

známe, jedná se o vlastnost systému a souvisejícího děje



# Volná energie a samovolnost děje

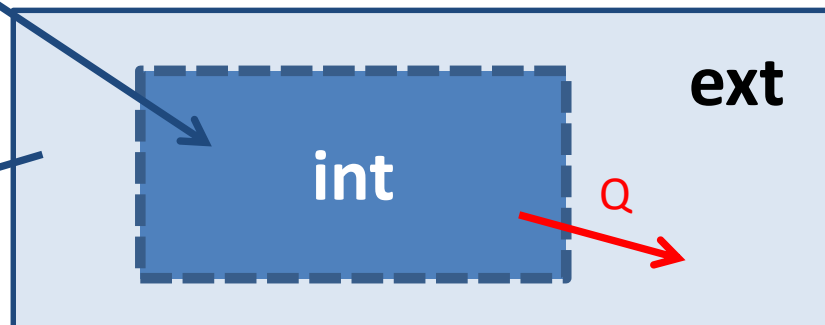
Existuje veličina, která je vlastností vnitřního systému, ale je zároveň schopná popsat změnu entropie systému včetně jeho okolí?

Samovolný proces:

$$\Delta S_{ext} + \Delta S_{int} \geq 0$$

známe, jedná se o vlastnost systému a souvisejícího děje

int a ext jsou v tepelné rovnováze



$$\Delta S_{ext} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

pro isotermický proces

Čemu se rovná Q?

# Volná energie a samovolnost děje

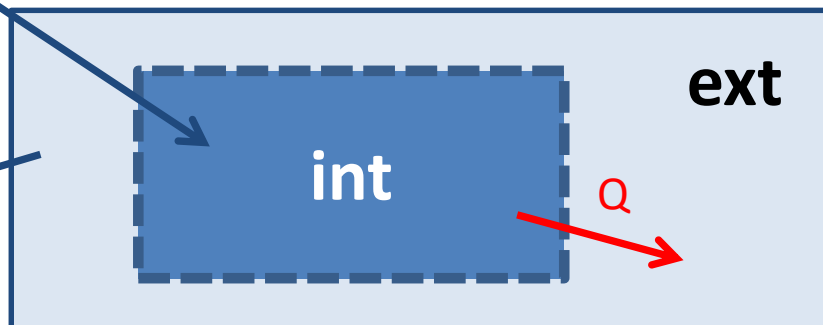
Existuje veličina, která je vlastností vnitřního systému, ale je zároveň schopná popsat změnu entropie systému včetně jeho okolí?

Samovolný proces:

$$\Delta S_{ext} + \Delta S_{int} \geq 0$$

známe, jedná se o vlastnost systému a souvisejícího děje

int a ext jsou v tepelné rovnováze



$$\Delta S_{ext} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{-\Delta H_{int}}{T}$$

známe, jedná se o vlastnost systému a souvisejícího děje

pro isotermický a isobarický proces

# Volná energie a samovolnost děje

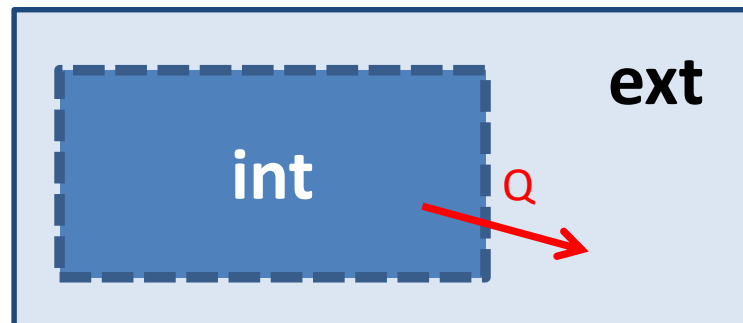
Pro izolovaný systém (druhý zákon):

$$\Delta S_{\text{int}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{int}} - \frac{\Delta H_{\text{int}}}{T} \geq 0$$

$$T\Delta S_{\text{int}} - \Delta H_{\text{int}} \geq 0$$

int a ext jsou v tepelné rovnováze



$$\Delta G_{\text{int}} = \Delta H_{\text{int}} - T\Delta S_{\text{int}} \leq 0$$

# Volná energie a samovolnost děje

pro přeměnu za konstantní teploty a tlaku

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

spontánní děj  
samovolný děj

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

system je v rovnováze

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

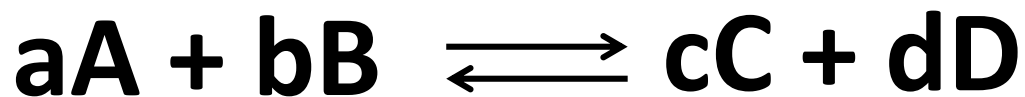
nespontánní děj  
nesamovolný děj

Změna Gibbsovy energie naznačuje, zda-li děj může nastat samovolně. Neurčuje však v jakém čase se vlastní přeměna uskuteční.

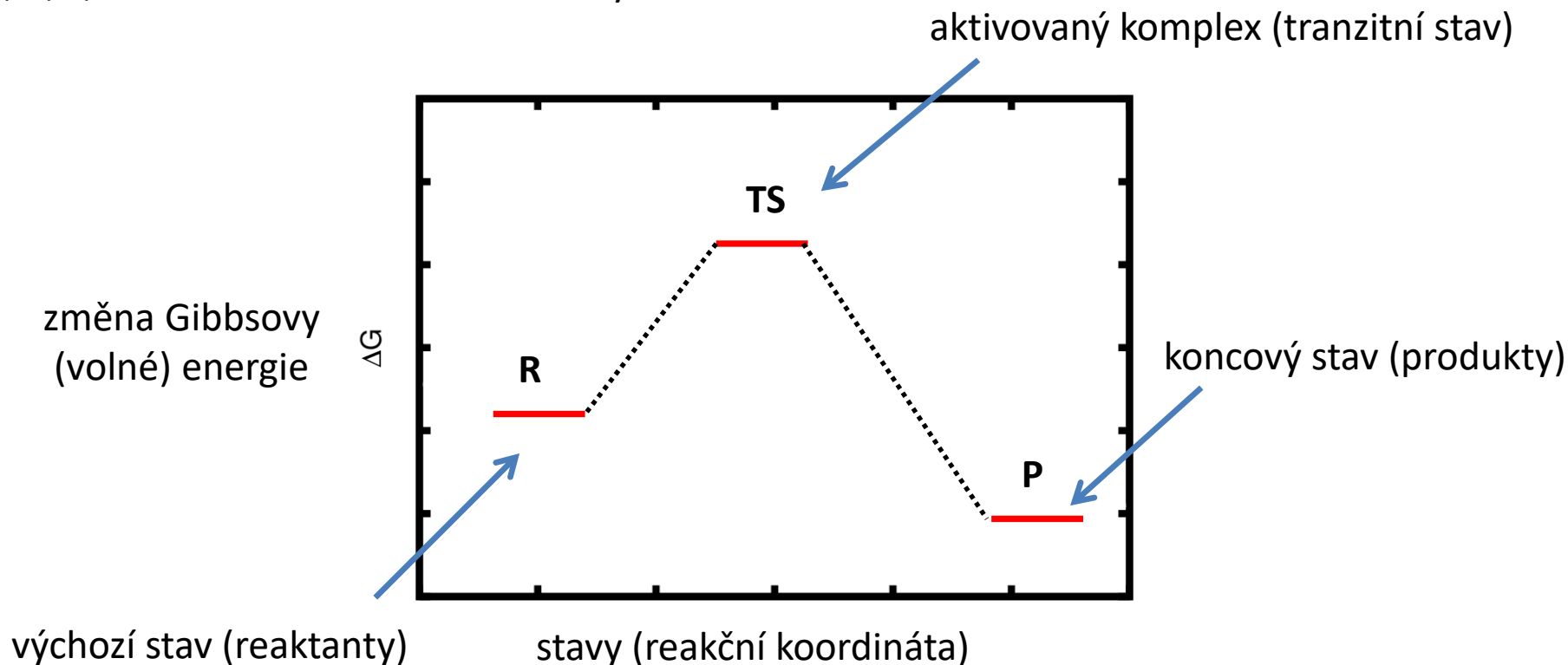
# Chemický proces

Aneb co byste již měli znát ....

# Termodynamika chemického procesu

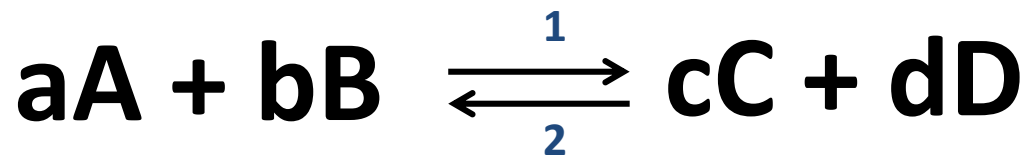


a, b, c, d – stechiometrické koeficienty



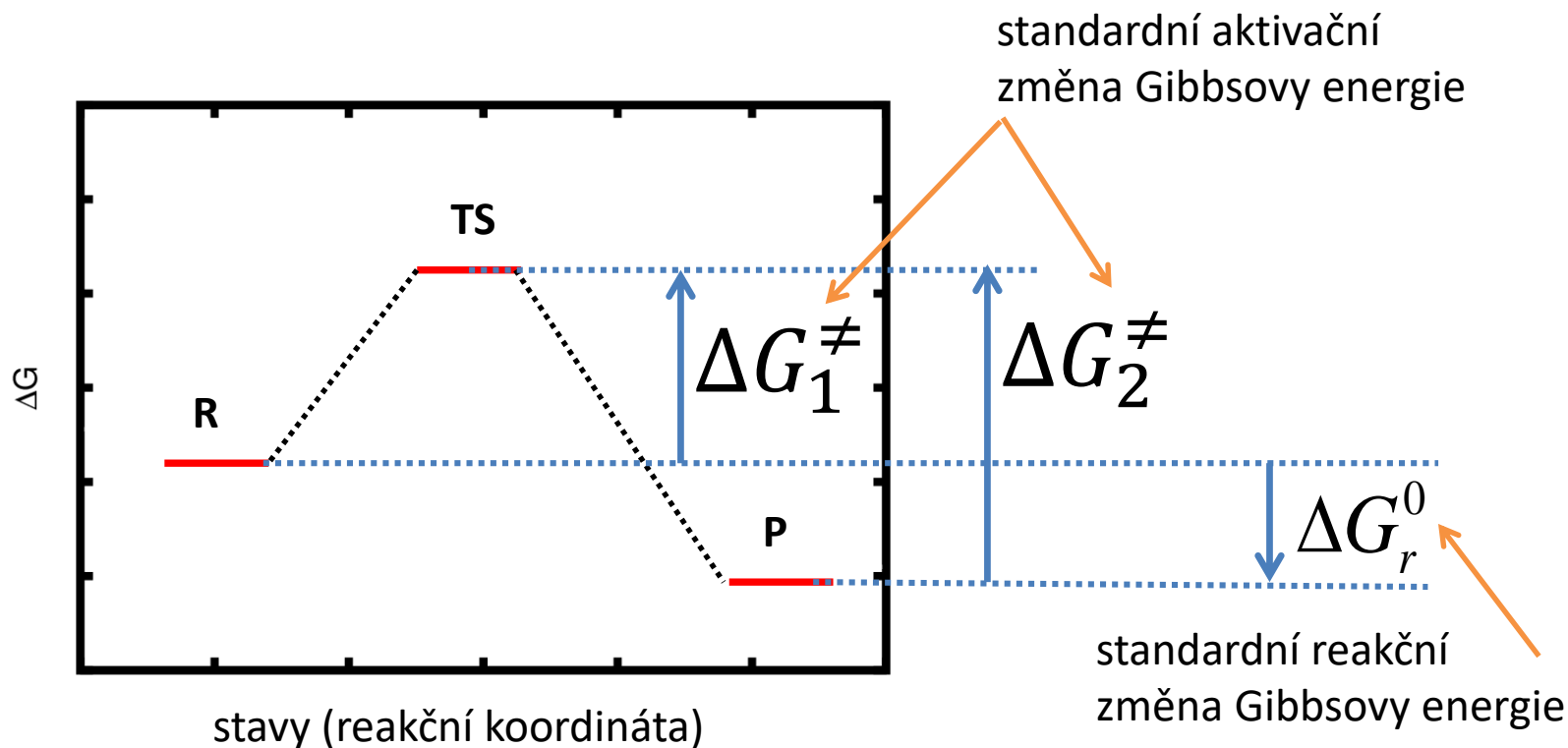


# Termodynamika chemického procesu

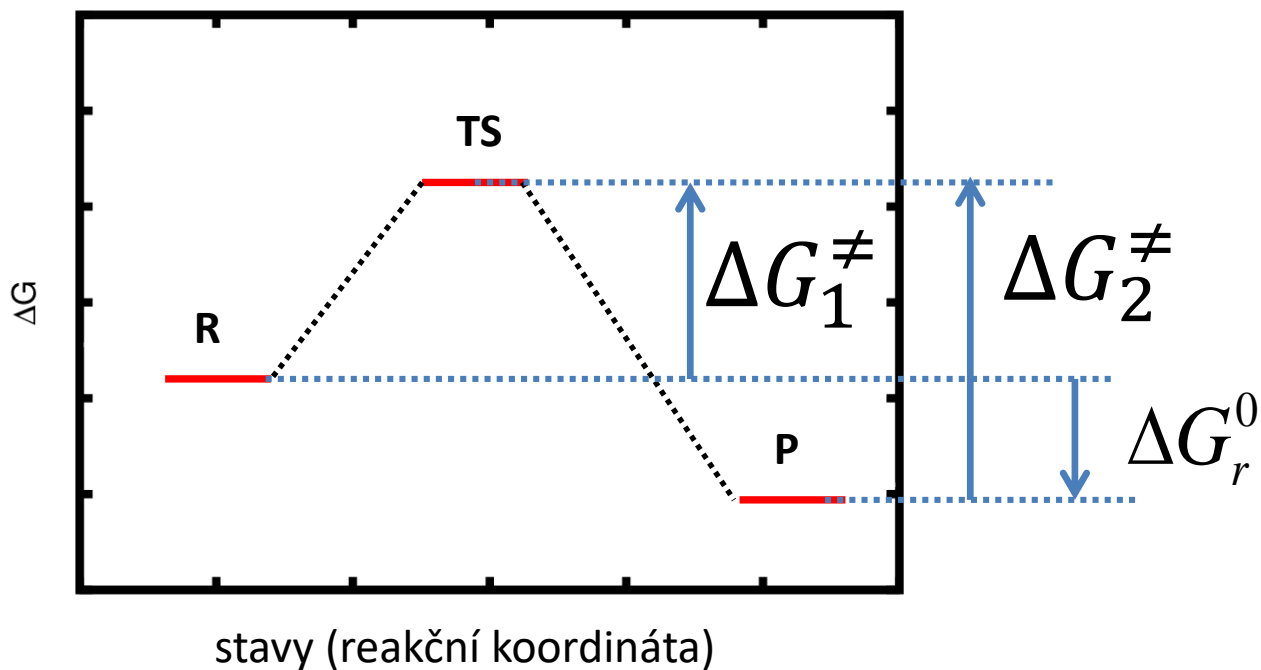
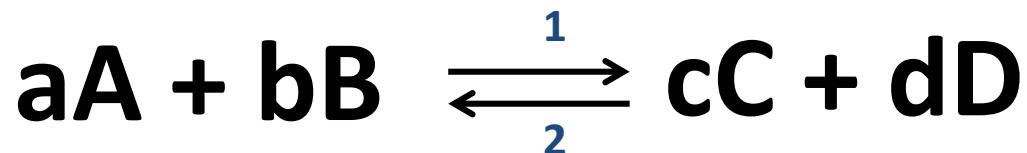


1 – dopředná reakce

2 – zpětná reakce



# Termodynamika chemického procesu



Termodynamický cyklus

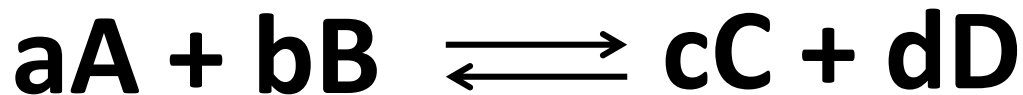
$$\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger - \Delta G_r^0 = 0$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger$$

# Rovnováha

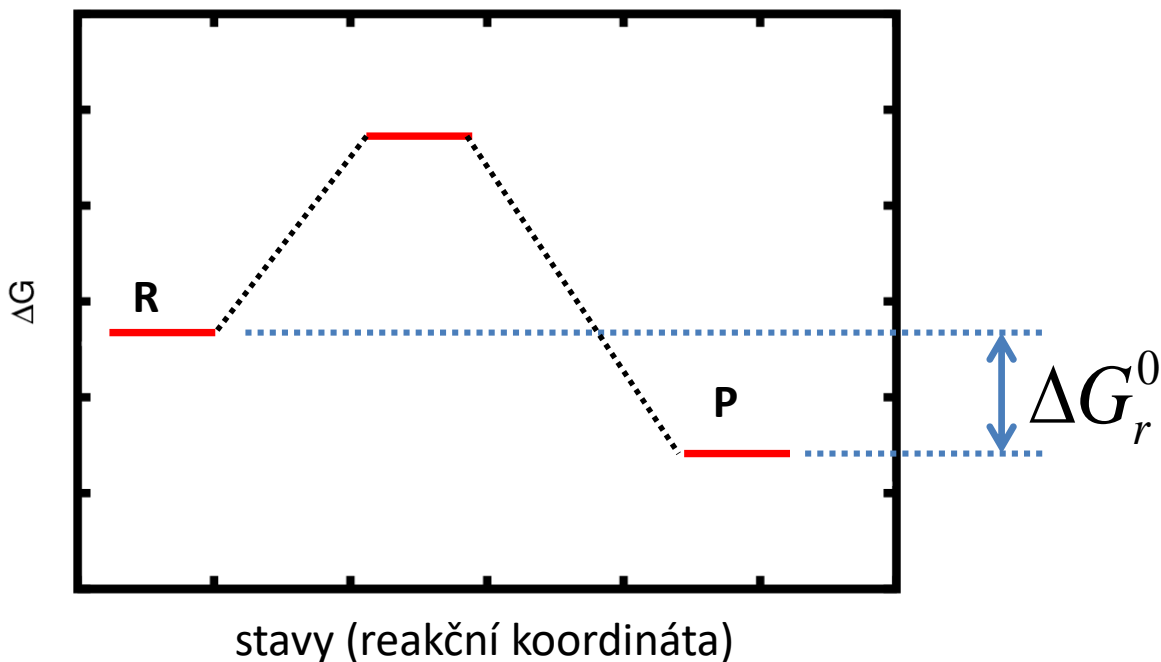
Aneb co byste již měli znát ....

# Rovnováha - souhrn



standardní reakční Gibbsova energie

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



rovnovážná konstanta

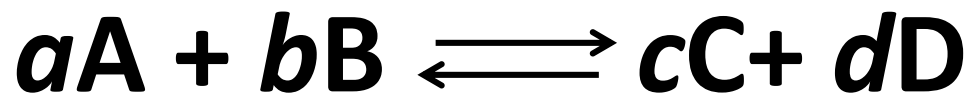
$$K = \frac{\{C\}_r^c \{D\}_r^d}{\{A\}_r^a \{B\}_r^b} \approx \frac{[C]_r^c [D]_r^d}{[A]_r^a [B]_r^b}$$

aktivity

koncentrace

za rovnováhy (r)

# Rovnováha obecně - souhrn



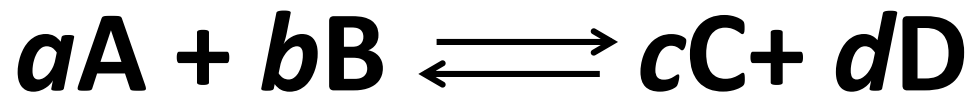
$$K = \frac{\{C\}_r^c \{D\}_r^d}{\{A\}_r^a \{B\}_r^b} \approx \frac{[C]_r^c [D]_r^d}{[A]_r^a [B]_r^b} = \prod_i [X_i]_r^{\nu_i}$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K = c\Delta G_{f,C}^0 + d\Delta G_{f,D}^0 - (a\Delta G_{f,A}^0 + b\Delta G_{f,B}^0)$$

např. standardní slučovací (f=formation) Gibbsova energie

Jak jsou definovány standardní slučovací Gibbsovy energie?  
Jaké referenční stavy jsou použity?

# Chemická přeměna



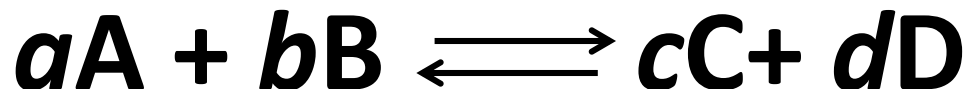
Reakcí látek A a B vznikají látky C a D a naopak, tj. reakcí látek C a D vznikají látky A a B. Oba děje (dopředná a zpětná reakce) probíhají tak dlouho, dokud se změny v obou směrech nevyrovnají a není tak **dosaženo rovnováhy**.

## Principální otázky:

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

# Průběh reakce

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



**Rozsah reakce**  $\xi$  je definován jako změna látkového množství dané látky v poměru k jejímu stechiometrickému koeficientu:

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

**Znaménková konvence pro  $\nu_i$**

koncový stav – kladná hodnota

výchozí stav – záporná hodnota

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

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

# Gibbsova energie reakční směsi

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

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

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

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

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



# Gibbsova energie reakční směsi

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

Gibbsovu energii je vhodnější vyjádřit pomocí rozsahu reakce:

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

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

Změna Gibbsovy energie je úměrná chemickému potenciálu interagujících látek:

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

# Chemický potenciál

Chemický potenciál je **stavová funkce**:

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

**Chemický potenciál** vyjadřuje snahu látky:

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

**Velikost** chemického potenciálu :

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

**Souvislost mezi chemickým potenciálem  $\mu_i$  a aktivitou  $a_i$  látky:**

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

# Aktivita

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

plynné směsi

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

směs plynů  
roztok

směs ideálních plynů  
ideální roztok (zředěný roztok)

roztoky

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

$f$  – fugacita

$p$  – parciální tlak

$c$  – molární koncentrace

$\gamma$  – aktivitní koeficient

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

**Standardní stav (IUPAC):**

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

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

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

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

# Standardní chemický potenciál

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

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

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

**Standardní stav (IUPAC):**

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

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

# Gibbsova energie reakční směsi

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

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

Jaký má průběh hodnota  $\Delta G$ ?

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

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

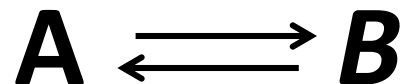
standardní Gibbsova reakční energie

reakční kvocient

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

# Změna G v průběhu přeměny

Příklad:



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

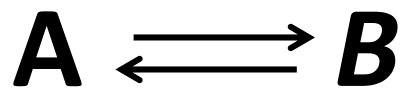
- za konstantního objemu
- aktivní koeficienty jsou 1

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

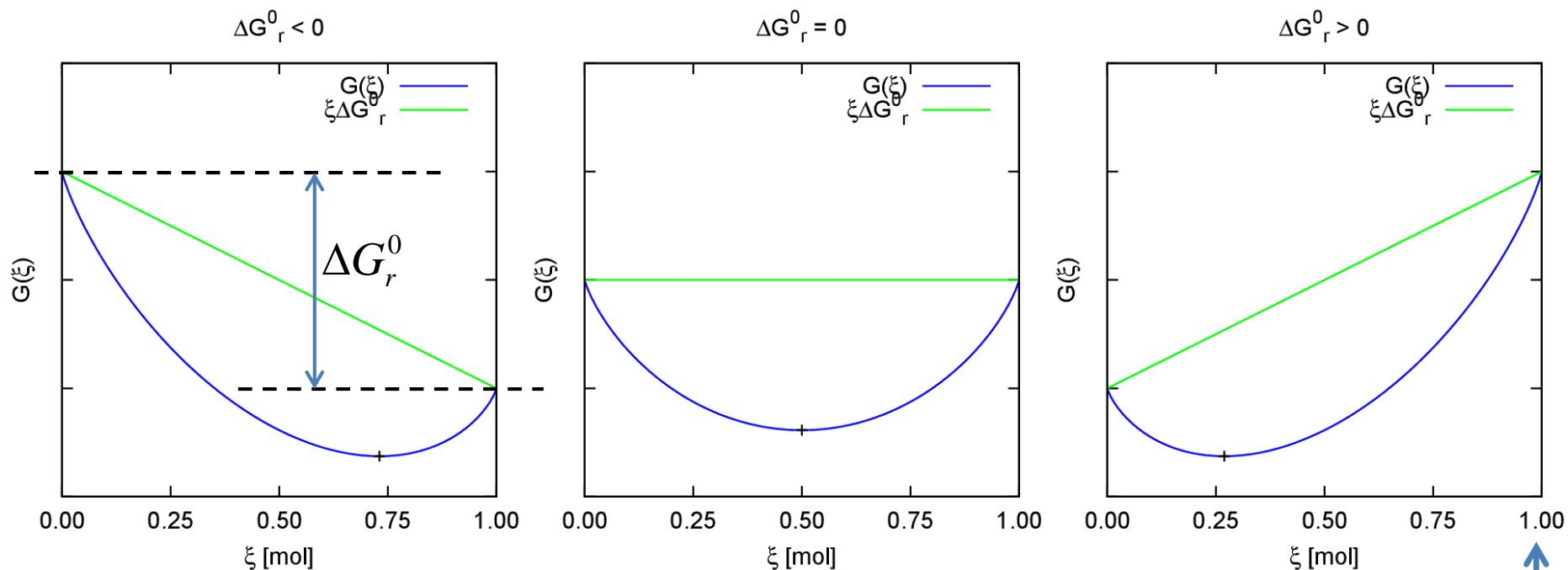
Výsledek:

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

# Změna G v průběhu přeměny

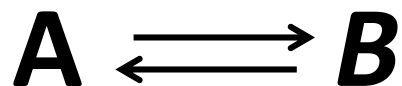


$$G(\xi) = \xi\Delta G_r^0 + RT \left\{ \xi \ln \xi - (\xi - n_{0,A}) \ln(n_{0,A} - \xi) - n_{0,A} \ln n_{0,A} \right\} + G_A^0$$

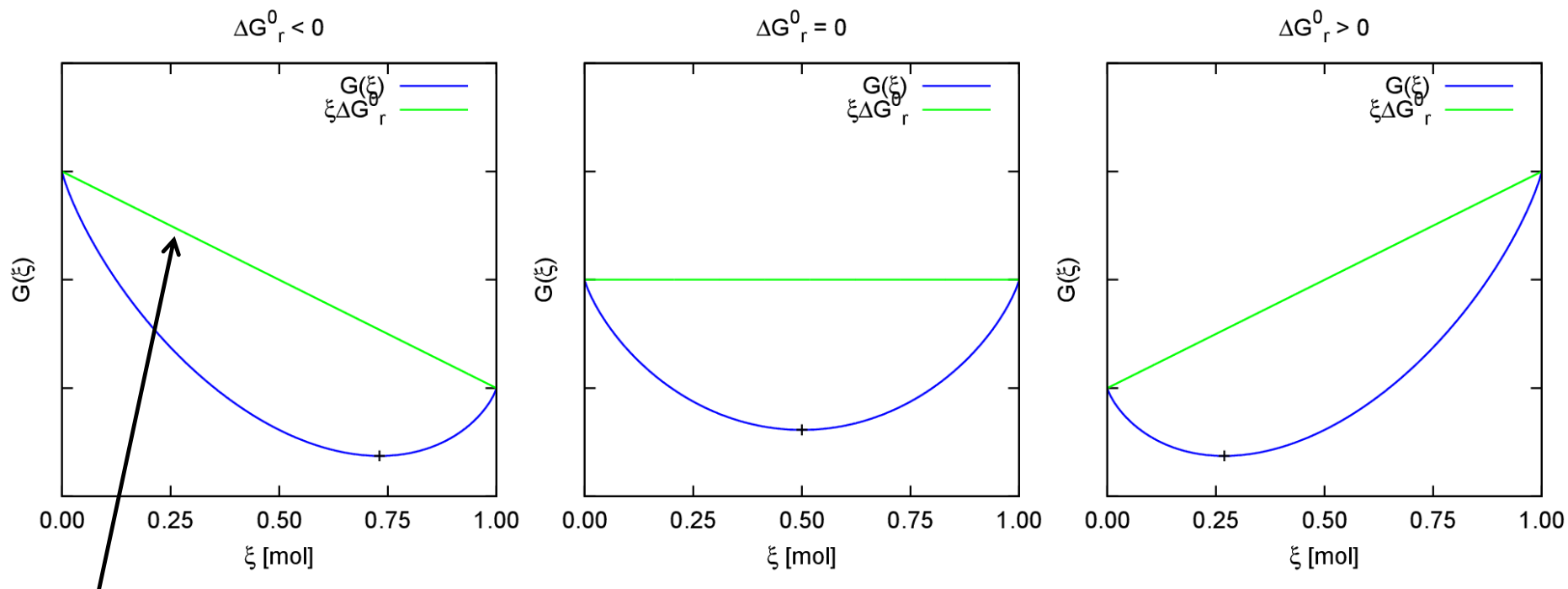


pouze pro danou reakci a  $n_{0,A} = 1.0$  mol

# Změna G v průběhu přeměny



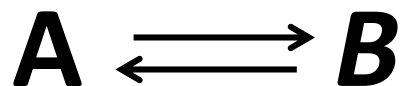
$$G(\xi) = \xi \Delta G_r^0 + RT \left\{ \xi \ln \xi - (\xi - n_{0,A}) \ln(n_{0,A} - \xi) - n_{0,A} \ln n_{0,A} \right\} + G_A^0$$



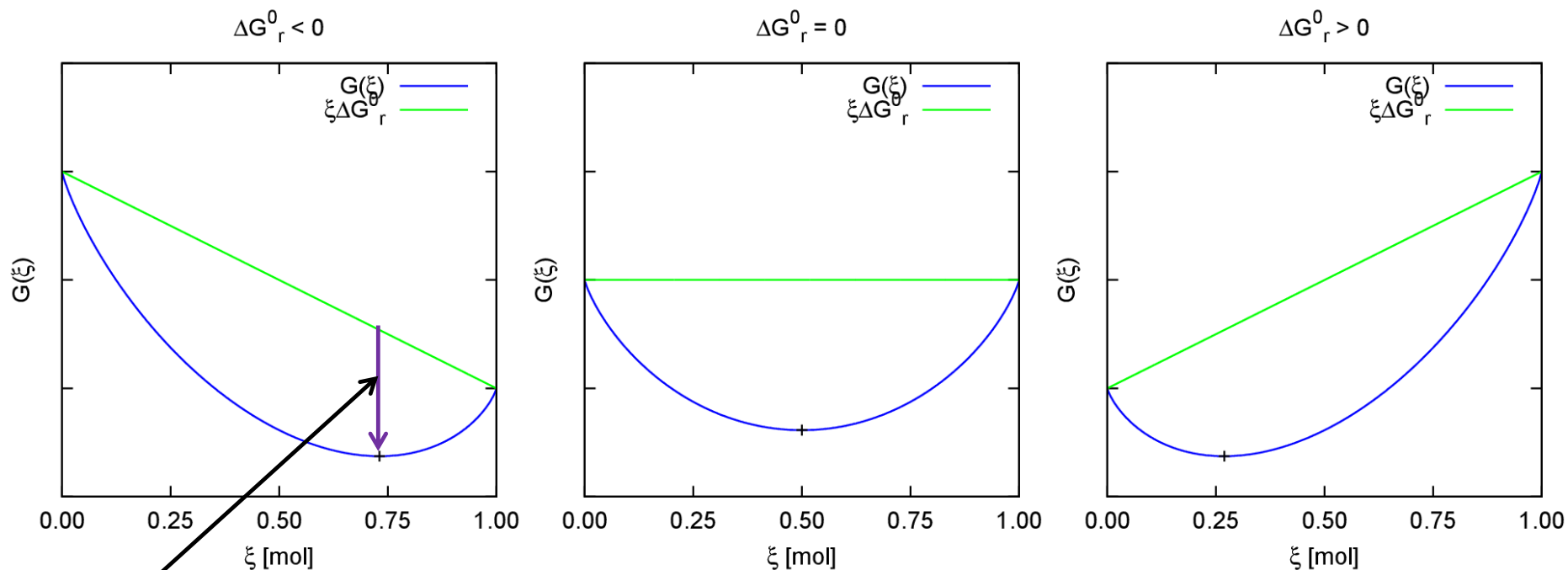
změna Gibbsovy energie v důsledku reakce (jedná se o Gibbsovu energii jednotlivých látek ve standardním stavu v množství určeném rozsahem reakce)



# Změna G v průběhu přeměny

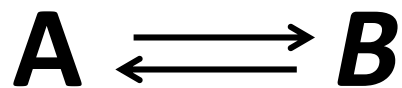


$$G(\xi) = \xi \Delta G_r^0 + RT \left\{ \xi \ln \xi - (\xi - n_{0,A}) \ln (n_{0,A} - \xi) - n_{0,A} \ln n_{0,A} \right\} + G_A^0$$

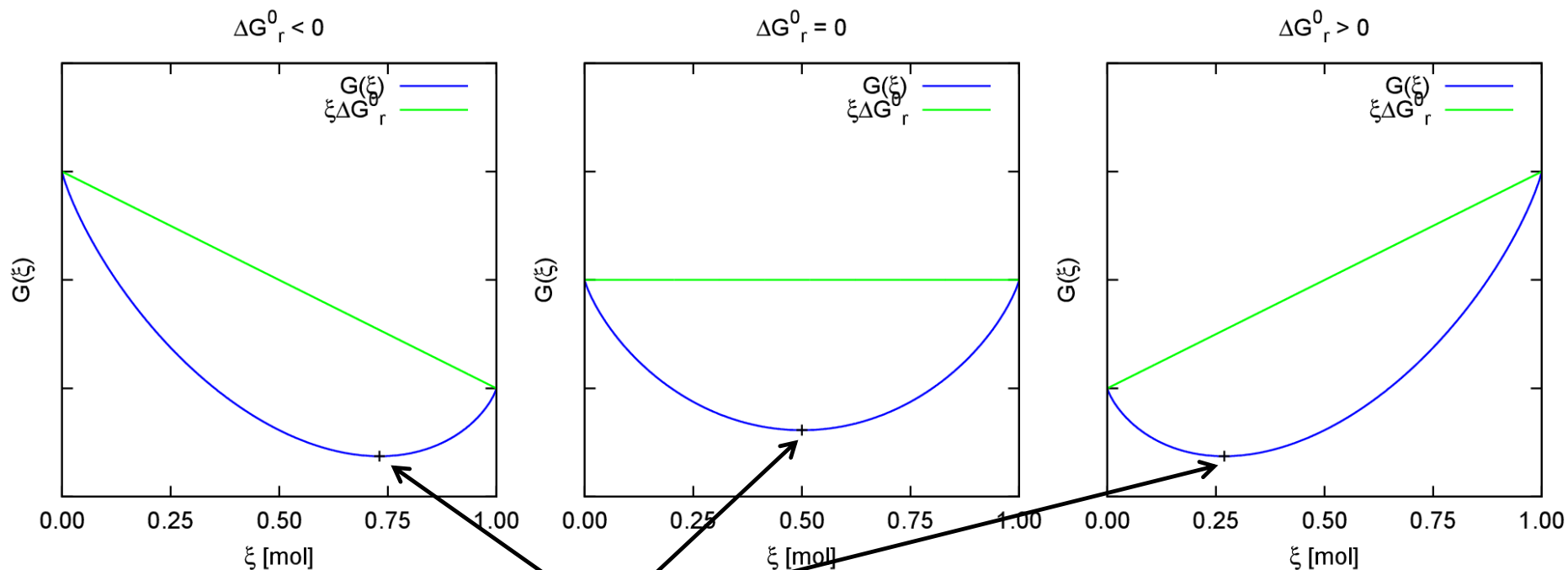


směšovací Gibbsova energie (Gibbsova energie, která se uvolní v důsledku smísení látek ve standardním stavu v množství určeném rozsahem reakce)

# Změna G v průběhu přeměny



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



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

# Kvalitativní závěry

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

# Nalezení extrému

V lokálním extrému nabývá derivace funkce nulové hodnoty:

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

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

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

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

**Znaménková konvence pro  $\nu_i$**

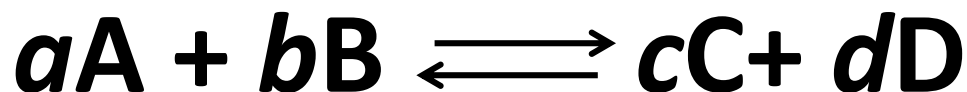
koncový stav – kladná hodnota

výchozí stav – záporná hodnota

za rovnováhy (r)

# Příklad

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



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

bezrozměrné

**!!! má rozměr !!!**

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

za rovnováhy (r)

# Závěr

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

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

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

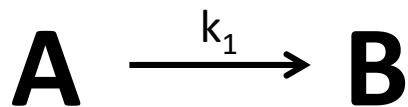
# Kinetika

---

- **Vývoj chemického systému v čase  
(do ustanovení rovnováhy)**

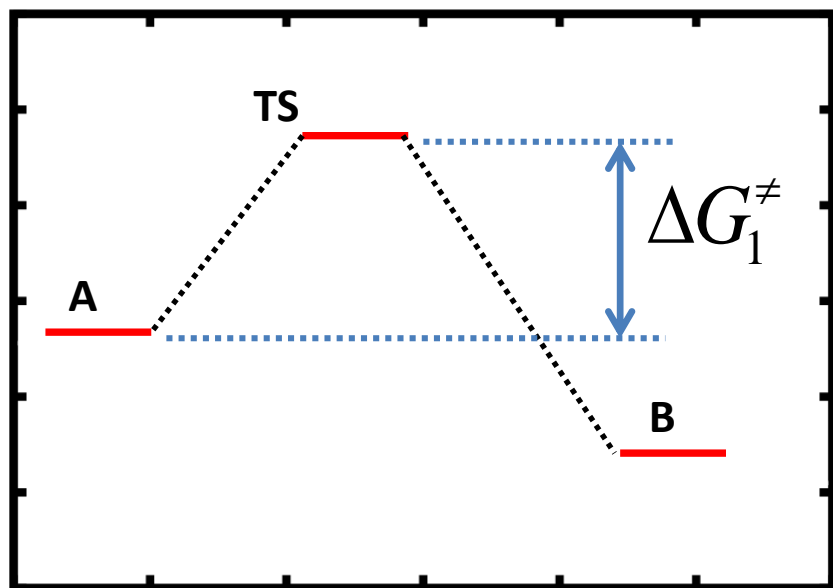
Aneb co byste již měli znát ....

# Kinetika - souhrn



rychlost reakce,  
změna koncentrace  
látky v čase

rychlostní konstanta



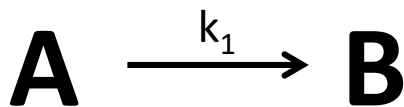
stavy (reakční koordináta)

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

aktuální koncentrace látky

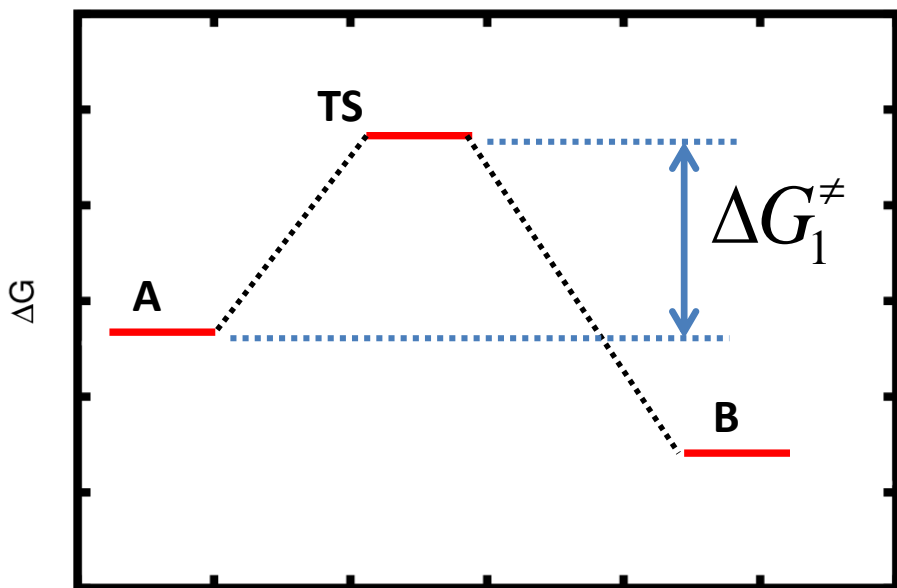


# Kinetika - souhrn



rychlost reakce,  
změna koncentrace  
látky v čase

rychlostní konstanta



stavy (reakční koordináta)

$$\frac{d[A]}{dt}$$

aktuální  
koncentrace látky

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

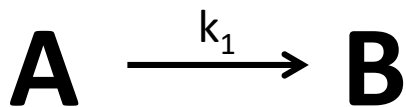
aktivační energie

předexponenciální  
faktor

**Arrheniova rovnice (empirická)**

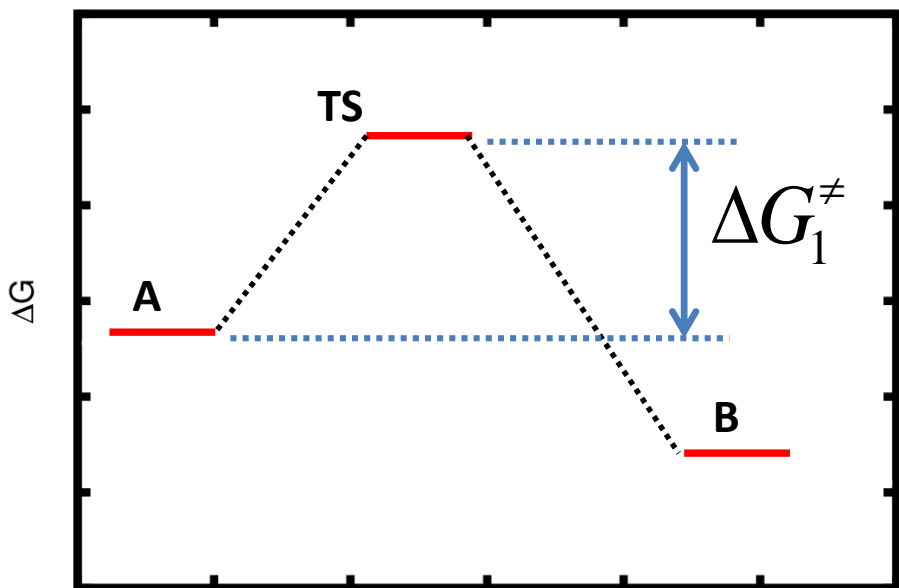
R – univerzální plynová konstanta, T – absolutní teplota, h – Planckova konstanta,  $k_B$  – Boltzmannova konstanta

# Kinetika - souhrn



rychlost reakce,  
změna koncentrace  
látky v čase

rychlostní konstanta



stavy (reakční koordináta)

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

aktuální  
koncentrace látky

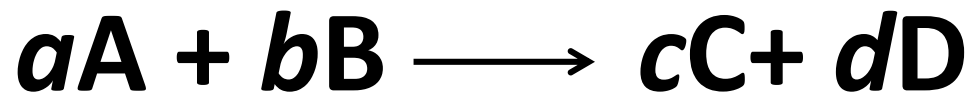
$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

**Eyringova rovnice (teoretický model)**

standardní aktivační Gibbsova  
energie

R – univerzální plynová konstanta, T – absolutní teplota, h – Planckova konstanta,  $k_B$  – Boltzmannova konstanta

# Chemická přeměna



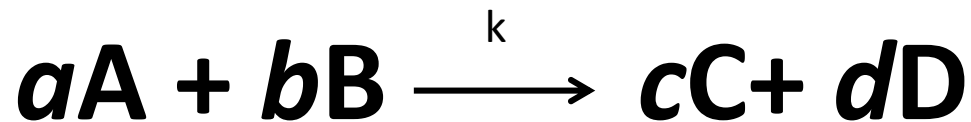
Reakcí látek A a B vznikají látky C a D.

## Principální otázky:

- Jak rychle reakce probíhá?
- Jakým způsobem je možné ovlivnit rychlost reakce?

# Rychlost reakce

Nevratná reakce:



Znaménková konvence pro  $v_i$

koncový stav – kladná hodnota

výchozí stav – záporná hodnota

Rychlost reakce (empirický vztah):

$$v = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

změna koncentrace v čase

rychlostní konstanta

aktuální koncentrace

dílčí řád reakce

dílčí a celkový řád mohou být reálná čísla

celkový řád reakce  $n = \alpha + \beta$

# Arrheniova rovnice

Arrheniova rovnice definuje **empirický vztah** mezi rychlostní konstantou a teplotou:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

aktivační energie

předexponenciální faktor

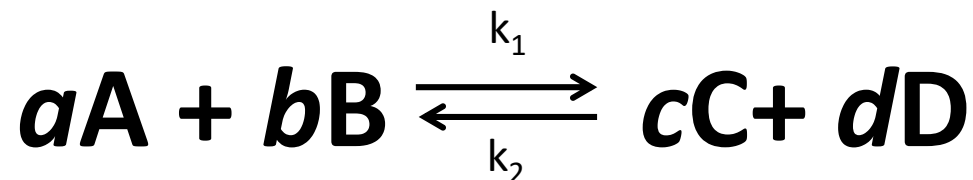
Konstantní parametry jsou předexponenciální faktor a aktivační energie. Vztah platí pouze v úzkém intervalu teplot.

## Cvičení:

- Jak se mění rychlostní konstanta se vzrůstající teplotou?
- Jak se určuje aktivační energie?

# Vratná reakce

Vratná reakce:



dopředná reakce

$$v_1 = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$v_2 = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = k_2 [C]^\gamma [D]^\delta$$

zpětná reakce

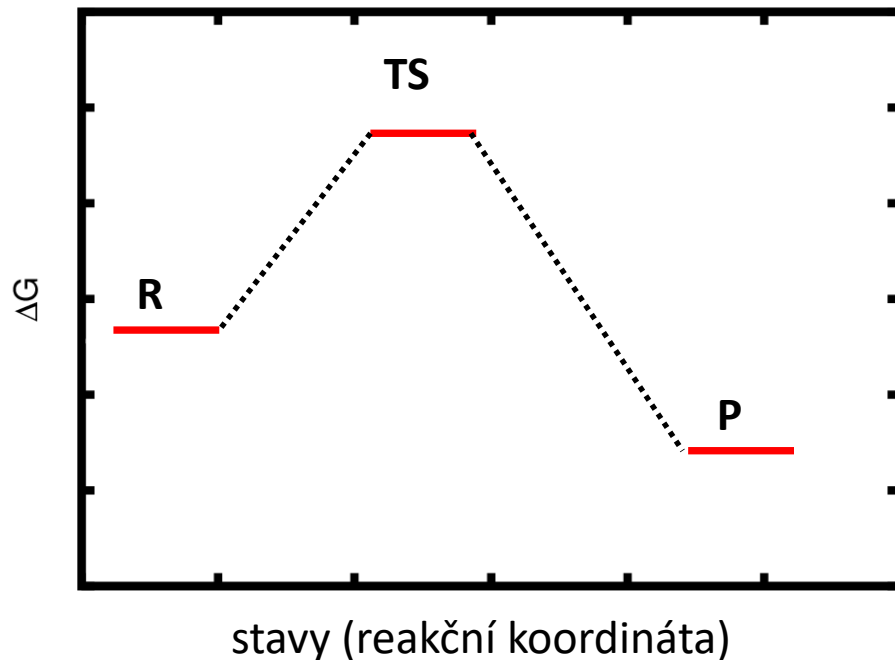
V rovnováze:

$$v_1 = v_2$$

# Elementární reakce

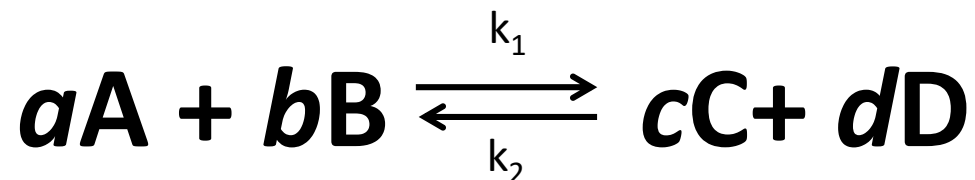
**Elementární reakce** je přeměna, kdy jsou reaktanty a produkty **odděleny právě jedním tranzitním stavem**.

- dílčí řády reakce jsou stechiometrické koeficienty
- celkový řád reakce určuje molekuláritu procesu
- molekulárita elementární reakce bývá typicky 1 (monomolekulární) či 2 (bimolekulární)



# Vratná elementární reakce

Vratná reakce:



V rovnováze:

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b = v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K \quad \text{platí omezeně}$$

**Cvičení:**

- Pomocí vztahů pro rovnovážnou konstantu a rychlostní konstantu (Eyringova rovnice) dokažte ekvivalenci mezi vztahy.
- Za jakých podmínek ekvivalence platí?
- Co ze srovnání plyne?

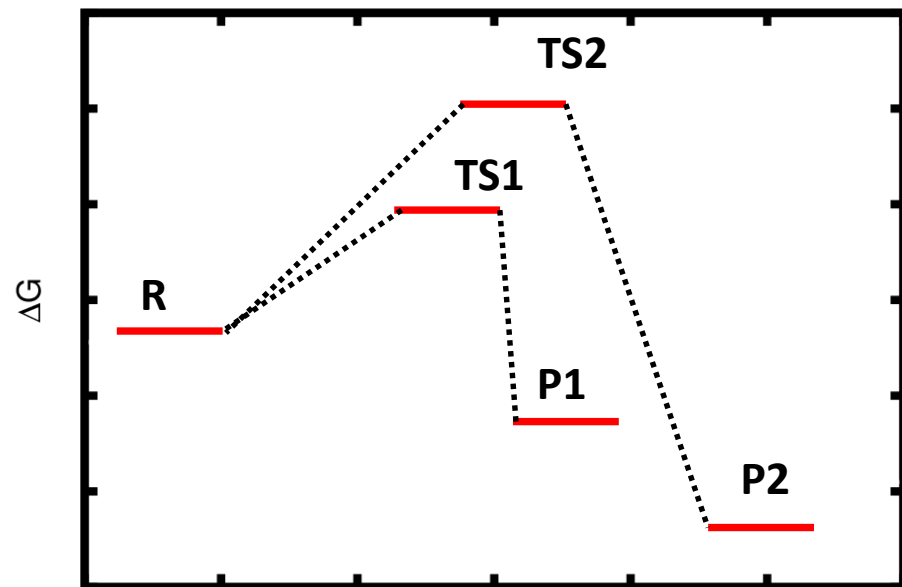
$$\Delta G_r^0 = \Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger$$

platí vždy, G – je stavová funkce

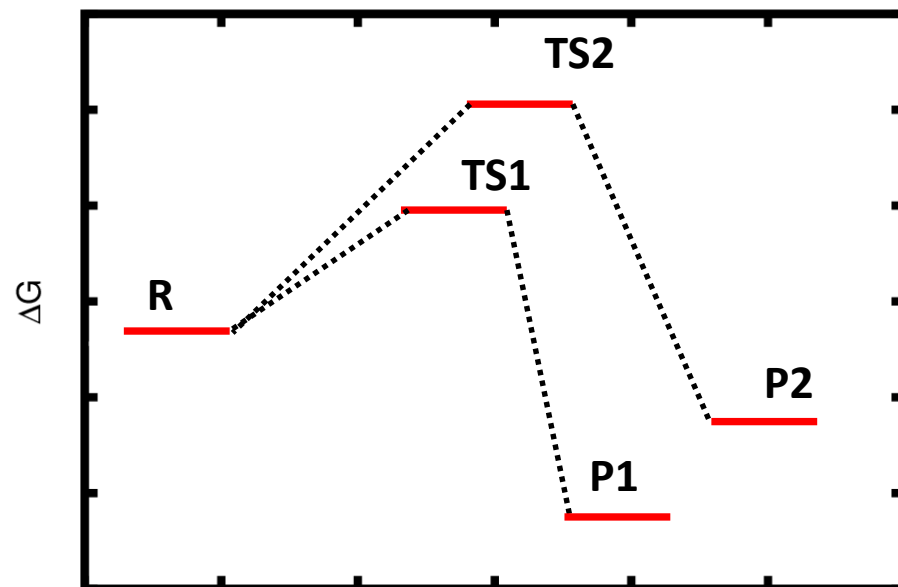


# K úvaze

- Co je charakteristické pro nevratný proces?
- Co je to kineticky řízený proces?
- Co je to termodynamicky řízený proces?



stavy (reakční koordináta)



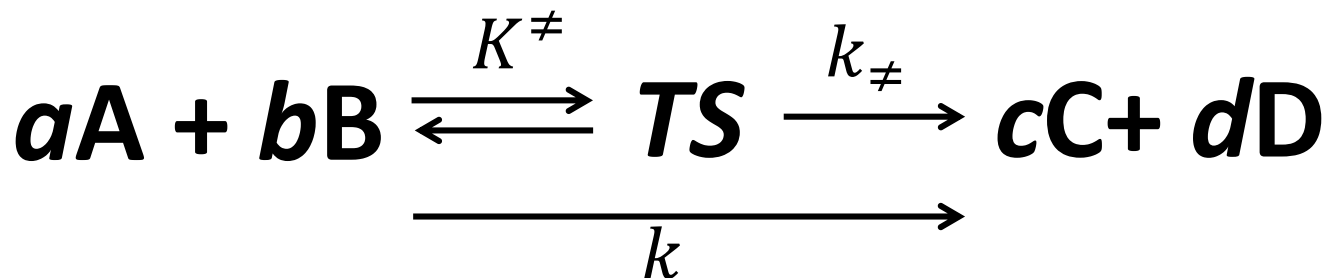
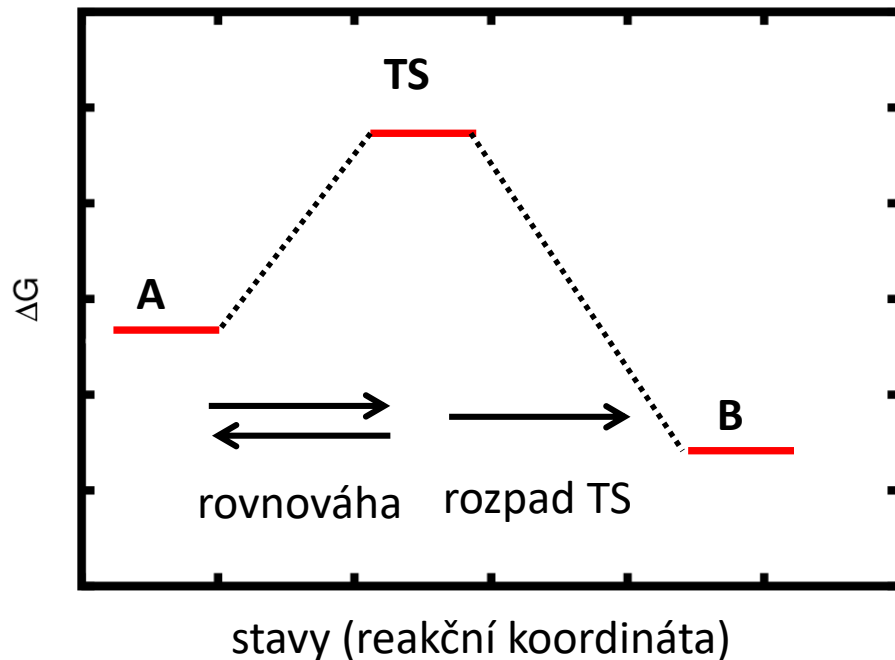
stavy (reakční koordináta)

# Teorie aktivovaného komplexu

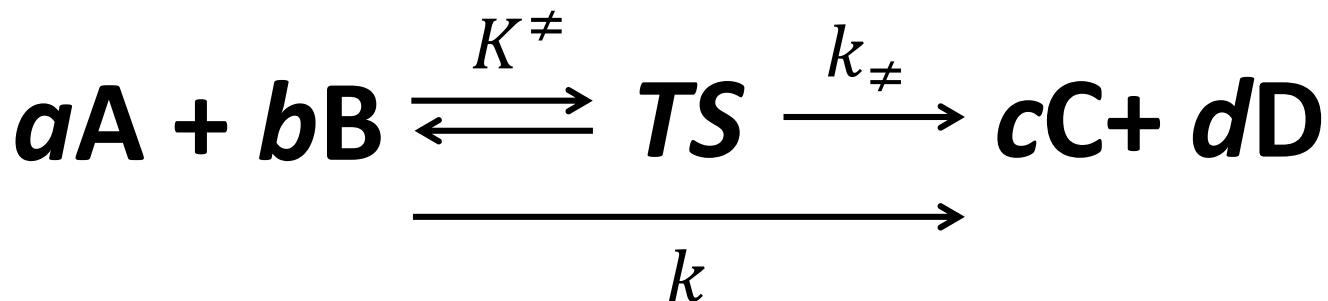
Teorie aktivovaného komplexu popisuje kinetiku elementární reakce:

## Předpoklady:

- a) aktivovaný komplex je v rovnováze s výchozím stavem
- b) aktivovaný komplex se rozpadá na produkty a reaktanty
- c) pro odvození je použit aparát statistické termodynamiky



# Teorie aktivovaného komplexu



ad a)

$$K^\ddagger = \frac{[TS]}{[A]^a [B]^b} \longrightarrow [TS] = K^\ddagger [A]^a [B]^b$$

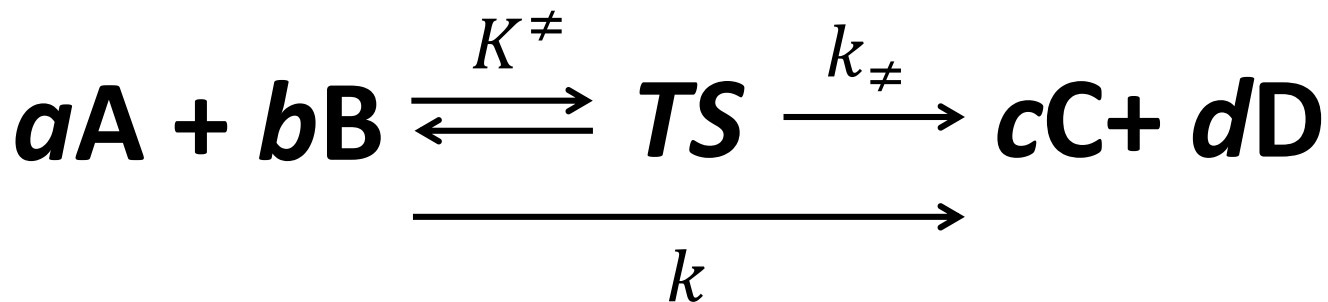
ad b)

$$v = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k_\ddagger [TS]$$

Výsledný vztah

$$v = \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k_\ddagger K^\ddagger [A]^a [B]^b = k [A]^a [B]^b$$

# Eyringova rovnice



$$k = k_\ddagger K^\ddagger$$

+ plus drobný trik

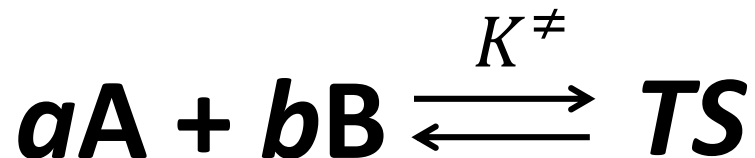
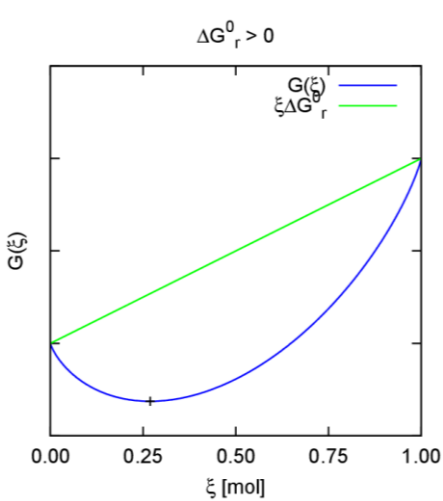
Eyringova rovnice

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

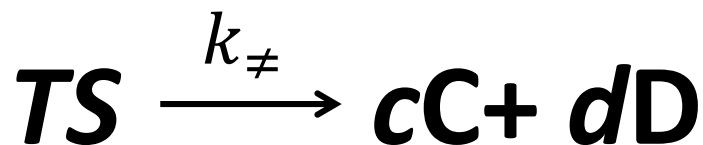
transmisní koeficient, korekční člen

R – univerzální plynová konstanta, T – absolutní teplota, h – Planckova konstanta,  $k_B$  – Boltzmannova konstanta

# Teorie aktivovaného komplexu



- Aktivační Gibbsova energie je vždy kladné číslo, přesto je v reakční směsi TS obsažen, viz rovnováha pro  $\Delta G_r^0 > 0$ .
- Aktivační Gibbsova energie odpovídá změně, kdy se reaktanty kvantitativně převedou na tranzitní stav. Jedná se je hypotetický děj, ke kterému ve skutečnosti nedochází.



$$k_\ddagger = \kappa \nu$$

transmisní koeficient

rychlostní konstanta je úměrná frekvenci vibrace, při které se TS rozpadá na produkty nebo reaktanty (imaginární číslo)

# Závěr

- Popis rovnováhy a kinetiky chemických procesů je důležitý v celé řadě aplikací (Jaké?).
- **Rovnováhu i kinetiku je možné kvantifikovat** pomocí jedné termodynamické veličiny a to **změny volné energie**, kterou je možné určit buď experimentálně nebo ji spočítat pomocí metod výpočetní chemie.

## Další směřování přednášky:

- Jak vypočítat (aproximativně) volnou energii?

## Podrobněji:

C8863 Výpočty volných energií

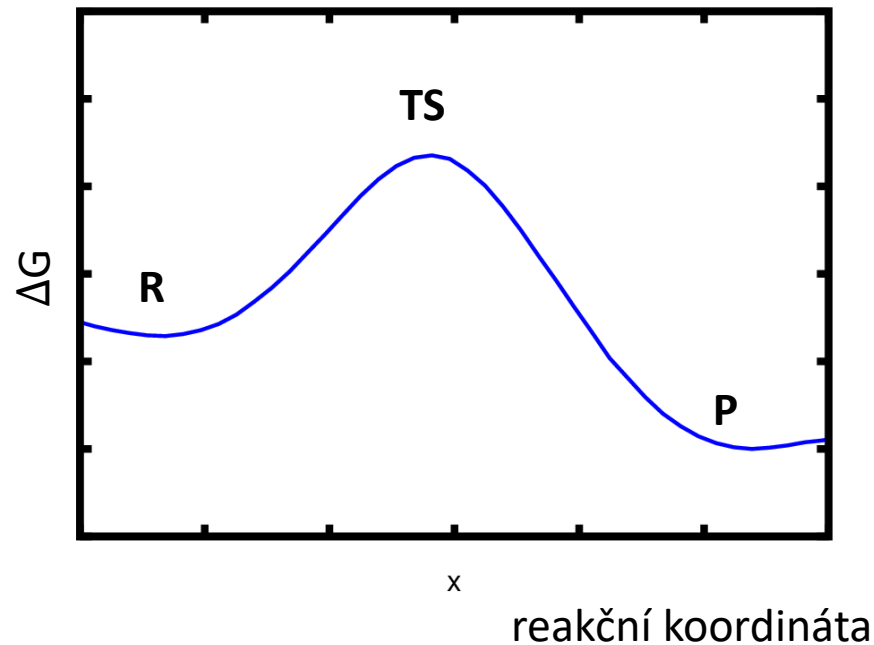
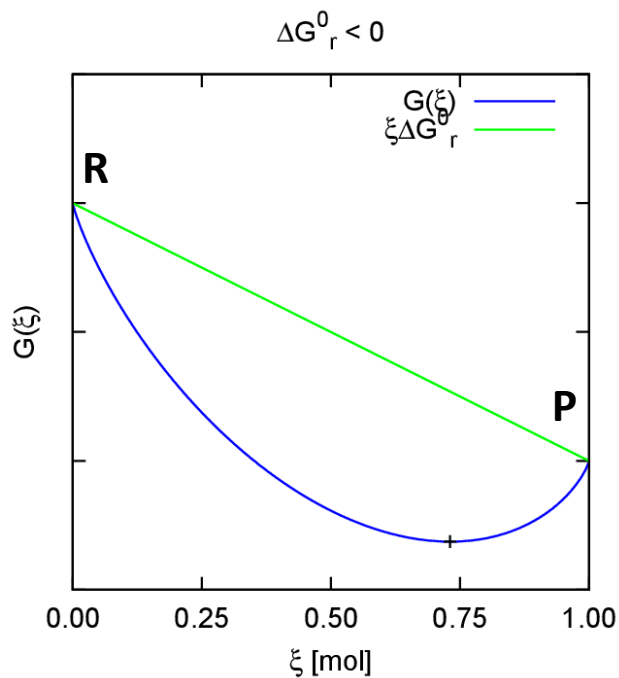
C8862 Výpočty volných energií - cvičení

# Domácí úkoly

---



# Srovnání energetických diagramů

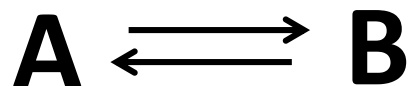


Jaký je fundamentální rozdíl mezi diagramy?



# Domácí úloha I

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

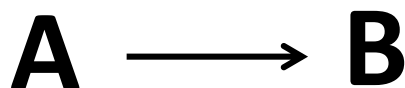


2. Určete rovnovážné složení reakční směsi za standardních podmínek pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že standardní Gibbsova reakční energie je 10 kcal/mol. Výchozí látkové množství látky A je 0,001 mol a látky B je  $10^{-5}$  mol. Objem reakční směsi, který je během reakce neměnný, je 1 litr. Určete rozsah reakce.



# Domácí úloha II

1. Určete kolikrát se níže uvedená reakce zpomalí pokud se aktivační Gibbsova energie zvýší o 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 a 10 kcal/mol. Uvažujte standardní podmínky. Výsledky diskutujte.



2. Jaký bude rozdíl mezi Helmholtzovou a Gibbsovou volnou reakční energií pro reakci, při které je změna objemu reakční soustavy zanedbatelná?

**k řešení použijte  
tabulkový kalkulátor**