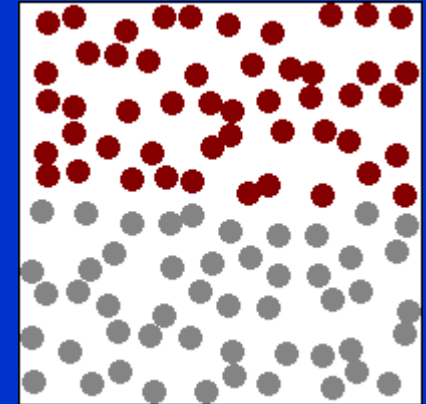


Spontánní (samovolné) procesy

Probíhají bez zásahu z vnějšku

Spontánní proces může být rychlý nebo pomalý

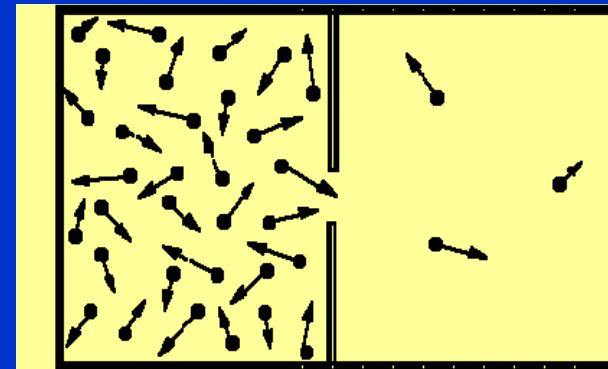


- * **Termodynamika** – možnost, spontánnost, směr reakce
– výchozí a konečný stav

Stavová funkce S - entropie

Změna entropie

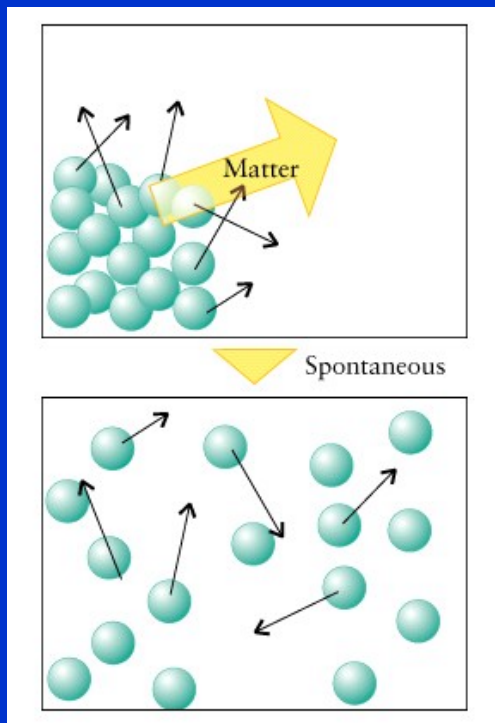
$$\Delta S = S_{\text{konec}} - S_{\text{výchozí}}$$



- * **Kinetika** – rychlost reakce, časový průběh

Spontánní změny

Expanze plynu



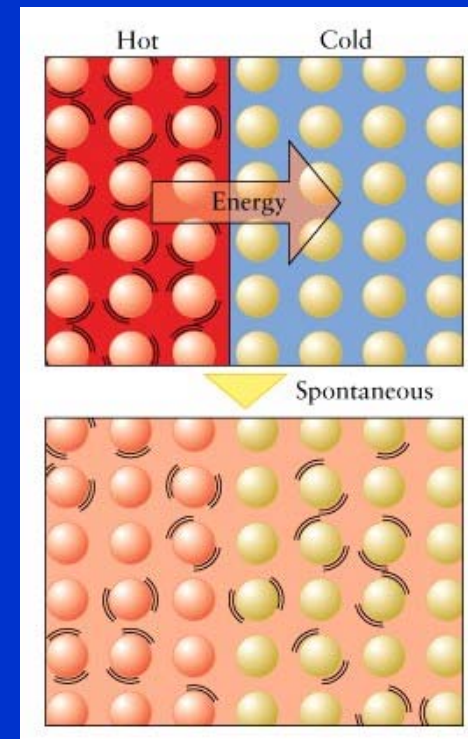
$$\Delta S = R \ln V_{\text{kon}}/V_{\text{vých}}$$

(1 mol ideálního plynu)

samovolně



Přenos tepla



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

Entropie, S

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

Entropie = míra tepelných efektů
(u reverzibilních dějů)

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

- Reverzibilní děj = malou změnou podmínek lze jeho směr obrátit
- 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 rozptylu energie

Entropie a samovolné procesy



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 W k počtu předchozích mikrostavů je úměrný vzrůstu entropie systému s konstantou $k_B = R / N_A$

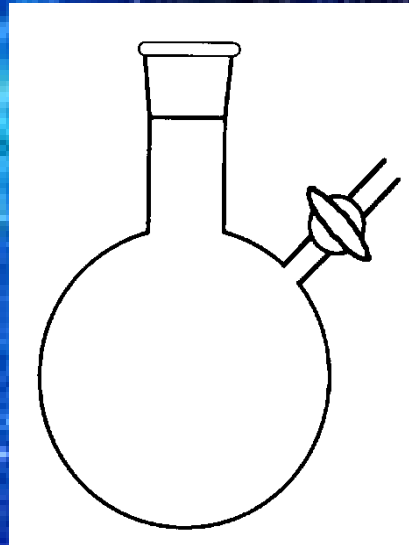
$$S = k_B \ln \frac{W_{kon}}{W_{vých}}$$

Boltzmannova rovnice
(statistická termodynamika)



Vesmír, systém, okolí

Vesmír = systém + okolí



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

Druhá věta (zákon) TD

Při samovolných procesech entropie vesmíru vzrůstá
Spontánní procesy zvyšují entropii vesmíru

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

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

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

$\Delta S_{\text{vesmír}} = 0$ 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**

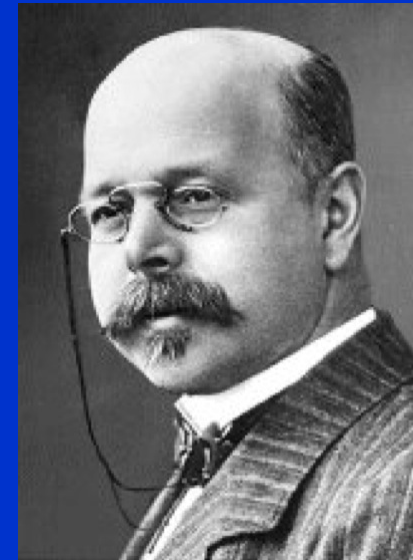
- ideální krystal neexistuje
- 0 K nelze dosáhnout

Referenční stav

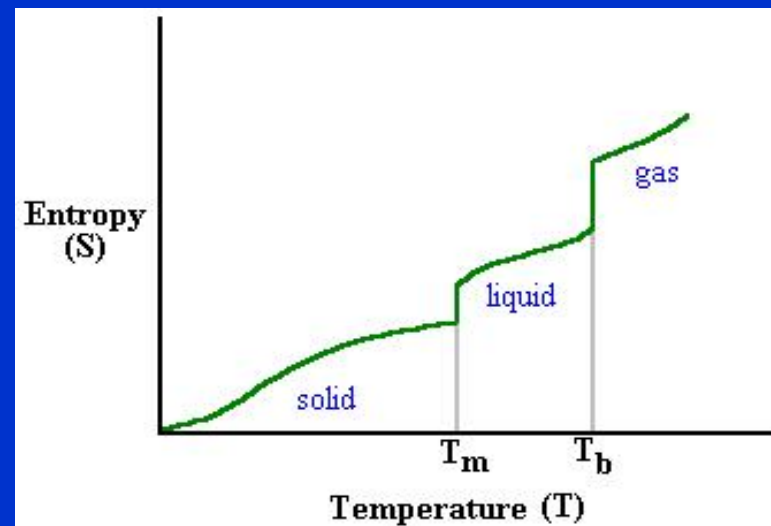
- perfektní uspořádání
- pohyb, vibrace, rotace ustaly

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

W = počet mikrostavů systému
Při 0 K $W = 1, S = 0$



Walther Hermann Nernst
(1864 –1941)
NP Chemie 1920



Boltzmannova rovnice

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

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

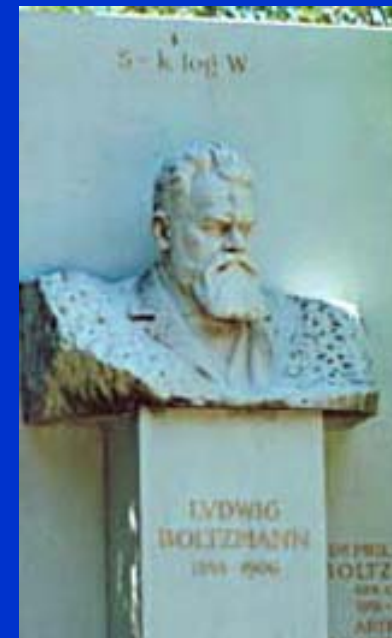
W = počet mikrostavů
systému při dané teplotě

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

5. října 1906 spáchal v
Duinu u Terstu sebevraždu
Mučedník za rozvoj atomové
teorie



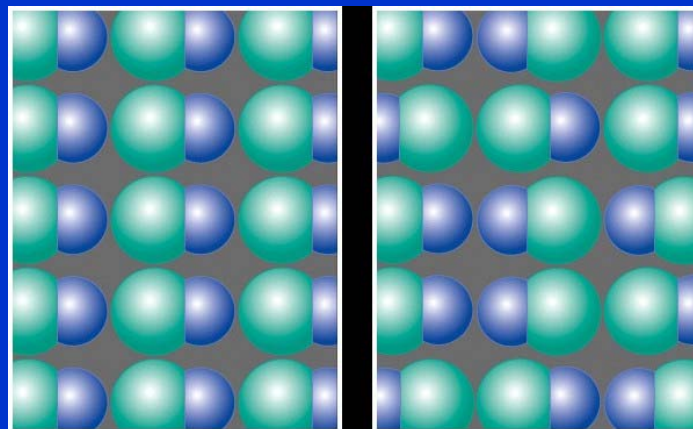
Ludwig Edward Boltzmann
(1844 – 1906)



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

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

$$W_{kon} = \exp(10^{24})$$

Standardní molární 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)

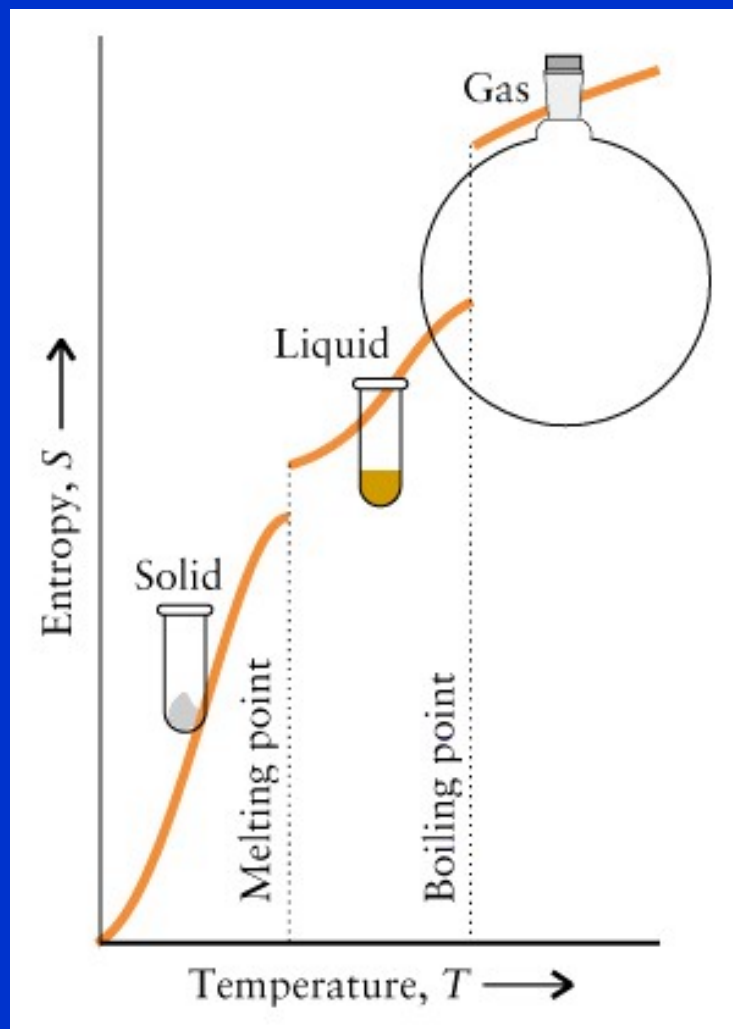
$$S^0 = \Delta S = S(298 \text{ K}) - S(0 \text{ K})$$

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

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

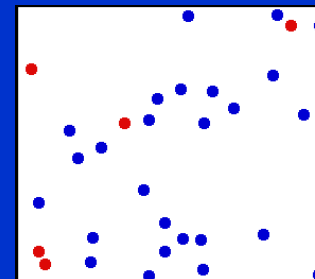
Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{S}_8(\text{g})$	431	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	189
$\text{SF}_6(\text{g})$	292	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	70
$\text{O}_2(\text{g})$	205	$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	41
$\text{CO}_2(\text{g})$	248	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	93
$\text{CO}(\text{g})$	198	$\text{CaO}(\text{s})$	40
$\text{H}_2(\text{g})$	131	Sn (s) bílý	52
$\text{CH}_4(\text{g})$	186	Sn (s) šedý	44
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	127	C (s) grafit	6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	161	C (s) diamant	2

Standardní molární entropie S^0



Entropie **roste** v řadě:

$$s < l < g$$



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 molární entropie S^0

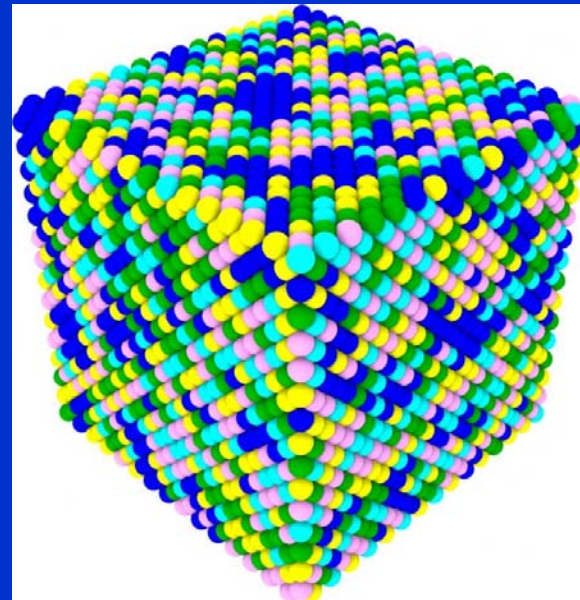
Míchání a rozpouštění

Směs má vyšší entropii než čistá látka – konfigurační entropie

Slitiny s vysokou entropií (high-entropy alloys, HEA)

Tuhý roztok 5 a více prvků

Vynikající mechanické
a antikoroziční vlastnosti



Standardní molární entropie S^0

S^0 roste s hmotností molekuly, počtem atomů v molekule
(roste 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, za dané teploty je více možných stavů obsazeno

Standardní molární entropie S^0

Chemické složení

Složitější molekuly

Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NaCl (s)	74
MgCl ₂ (s)	90
AlCl ₃ (s)	167

Pevné kovalentní vazby
= nízká entropie

Entropie roste

$3\text{D} < 2\text{D} < 1\text{D} < 0\text{D}$

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 k posouzení samovolnosti dějů:

Spontánní procesy zvyšují entropii vesmíru

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

Reakční entropie Výměna tepla do okolí

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

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

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

Změna entropie systému = Reakční entropie

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

Produkty – Výchozí



$$\Delta S^0_{\text{reakční}} = [2(70) + 214] - [186 + 2(205)] = -242 \text{ J K}^{-1}$$

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

Vznikají **tuhé** nebo kapalně látky z plynů

Zmenšuje se celkový počet molů plynných látek

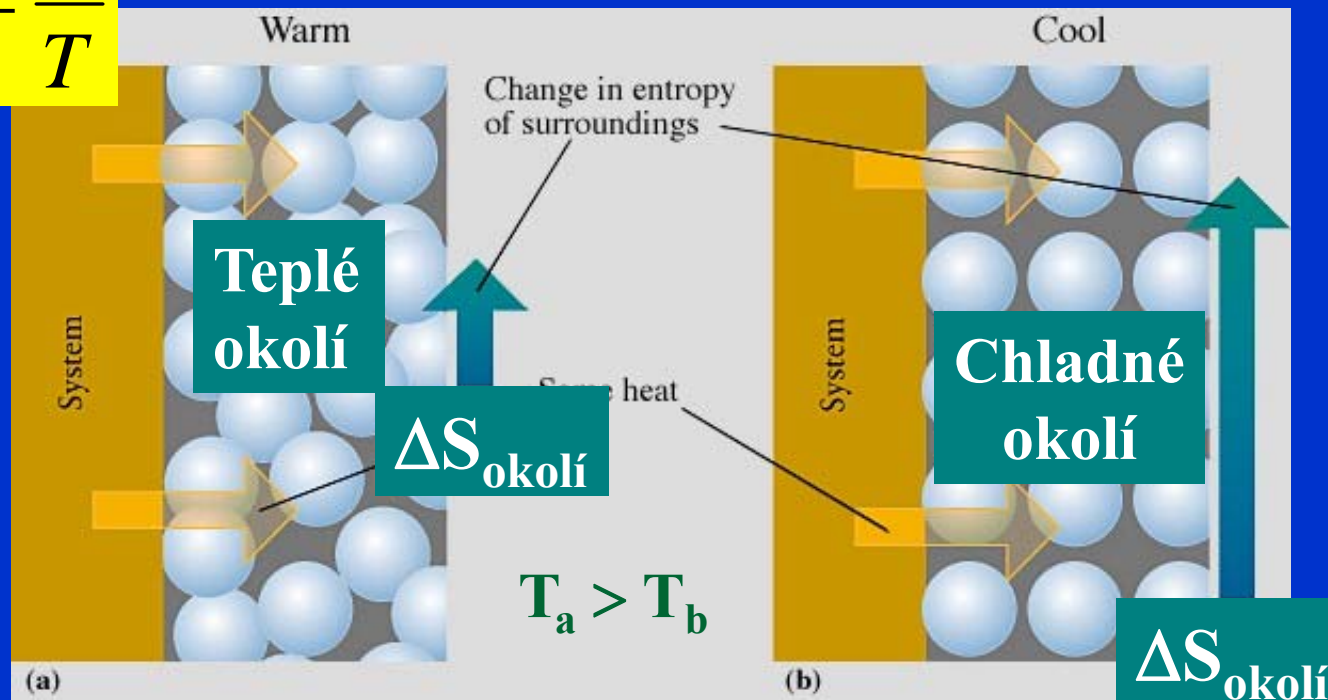
$\Delta S^0_{\text{reakční}} > 0$ pro reakce:

Vznikají **plynné** látky z tuhých nebo kapalných

Zvětšuje se celkový počet molů plynných látek

Výměna tepla mezi soustavou a okolím

$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{Q}{T}$$



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

Změna entropie okolí = výměna tepla mezi soustavou a okolím

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

pro $p = \text{konst}$

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

Umíme zjistit

Teplo (okolí) = - ΔH (soustava)

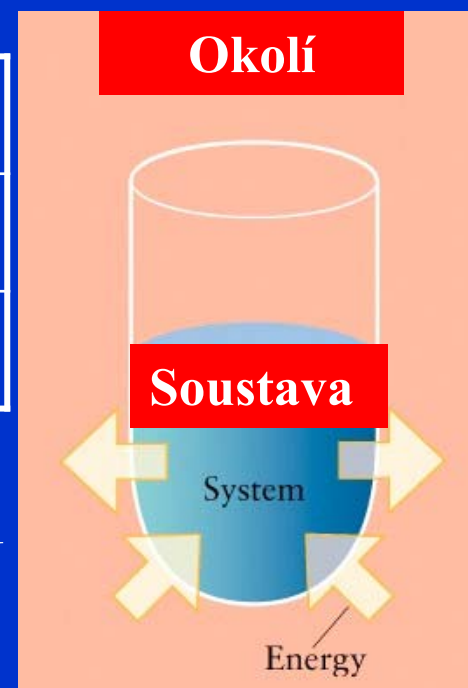
Přichází (+)

Ztrácí (-)

Odebíráno (-)

Přijímá (+)

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



Pro reakci při 298 K



$$\Delta S_{\text{okolí}} = -\Delta H_r / T = +890 \text{ kJ} / 298 \text{ K} = +2987 \text{ J K}^{-1}$$

Druhý zákon TD

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



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



$$\Delta S_{\text{reakční}} = -242 \text{ J K}^{-1} \quad \Delta S_{\text{okolí}} = +2987 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{vesmír}} = +2745 \text{ J K}^{-1}$$

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

Samovolnost reakce

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



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

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

$$\Delta S^\circ_{\text{r}} = -142 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{Reakční entropie} = \Delta S_{\text{syst}}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{r}} = \Delta S^\circ_{\text{syst}} = -142 \text{ J K}^{-1}$$

Samovolnost reakce

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

$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{\text{sluč}}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3\Delta H^\circ_{\text{sluč}}(\text{H}_2(\text{g}))$$

$$-2\Delta H^\circ_{\text{sluč}}(\text{Fe}(\text{s})) - 3\Delta H^\circ_{\text{sluč}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -100 \text{ kJ}$$

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

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{vesmír}} &= \Delta S^\circ_{\text{syst}} + \Delta S^\circ_{\text{okolí}} \\ &= -142 + 336 = 194 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

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

Var vody



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

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

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{syst}} &= S(\text{H}_2\text{O}(g)) - S(\text{H}_2\text{O}(l)) = 196 \text{ J K}^{-1} - 87 \text{ J K}^{-1} \\ &= 109 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{okolí}} = -\Delta H_{\text{výparné}} / T = -40,7 \text{ kJ} / 373 \text{ K} = -109 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{vesmír}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{okolí}} = 0$$

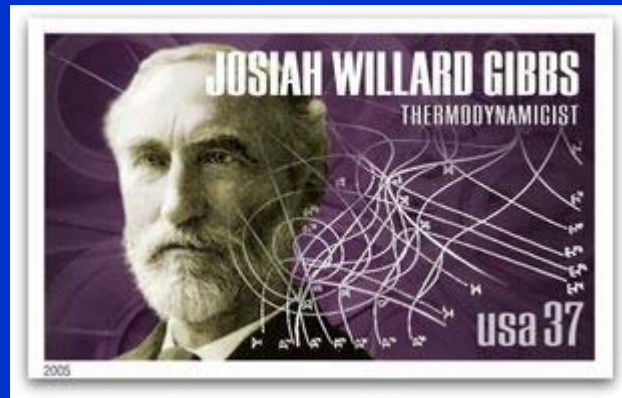
Fázové přeměny jsou **rovnovážné** procesy při nichž

$$\Delta S^{\circ}_{\text{vesmír}} = 0$$

Druhý zákon TD

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

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



(1839–1903)

Spontánní procesy a Gibbsova volná energie

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

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

Vynásobit $-T$

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

Násobení -1 obrátí nerovnost

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

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

Když ΔG je negativní ($\Delta G^\circ < 0$), 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

Standardní slučovací $\Delta G^\circ_{\text{sluč}}$



$$\Delta G^\circ_{\text{sluč}}(\text{N}_2\text{O}) = +104,18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Výchozí látky jsou stabilnější než produkty

Kinetické faktory stability N₂O



Standardní slučovací Gibbsova volná energie

Látka	$\Delta G^\circ_{\text{sluč}}$, kJ mol ⁻¹
NH ₃	- 16,45
CO ₂	- 394,4
NO ₂	+ 51,3
H ₂ O (g)	- 228,6
H ₂ O (l)	- 237,1
C ₆ H ₆	+ 124,3
C ₂ H ₅ OH	- 174,8
AgCl	- 109,8
CaCO ₃	- 1128,8

$\Delta G^\circ < 0$ sloučenina je stabilnější než prvky

$\Delta G^\circ > 0$ prvky jsou stabilnější než produkty

Standardní slučovací Gibbsova volná energie

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



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

$$\Delta H^\circ_{\text{sluč}} = \Delta H_r^\circ = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

$$\Delta S^\circ = 213,60 - 5,74 - 205,00 = 2,86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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

$$\Delta G^\circ_{\text{sluč}} = -393,5 - (298)(2,86 \cdot 10^{-3}) = -394,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Standardní reakční Gibbsova volná energie

$$\Delta G^0_{\text{reak}}$$

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

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



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

Exergonické $\Delta G^0_{\text{reak}} < 0$ → Samovolné

Endergonické $\Delta G^0_{\text{reak}} > 0$ Energeticky nevýhodné

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

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

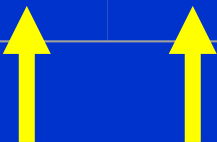


$$\Delta G^0_{\text{reak}} = \Delta G^0_{\text{sluč}} (\text{N}_2\text{O}) + \Delta G^0_{\text{sluč}} (\text{NO}_2) - 3\Delta G^0_{\text{sluč}} (\text{NO})$$

$$\Delta G^0_{\text{reak}} = 104,18 + 51,29 - 3(86,55) = -104 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vliv teploty na ΔG^0_{reak}

ΔH^0	ΔS^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

V laboratoři

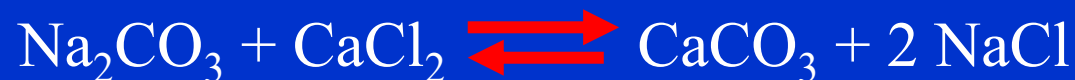


Natron na březích slaných jezer v Egyptě



Přebytek produktu může obrátit průběh chemické reakce

Reverzibilní reakce



C. L. Berthollet
(1748-1822)



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 (aktuální)
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 ! V rovnováze $\Delta G_r = 0$

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



$$\Delta G_r^0 = \sum n_{\text{prod}} \Delta G_{\text{sluč}}^0 (\text{prod}) - \sum n_{\text{vých}} \Delta G_{\text{sluč}}^0 (\text{vých})$$

NO = 0,3 atm ; N₂O = 2 atm ; NO₂ = 1 atm Kterým směrem reakce poběží ?

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

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q = -104,0 + (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K}) \ln (74,1)$$

$\Delta G_r = -93,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ Reakce je samovolná ve směru doprava

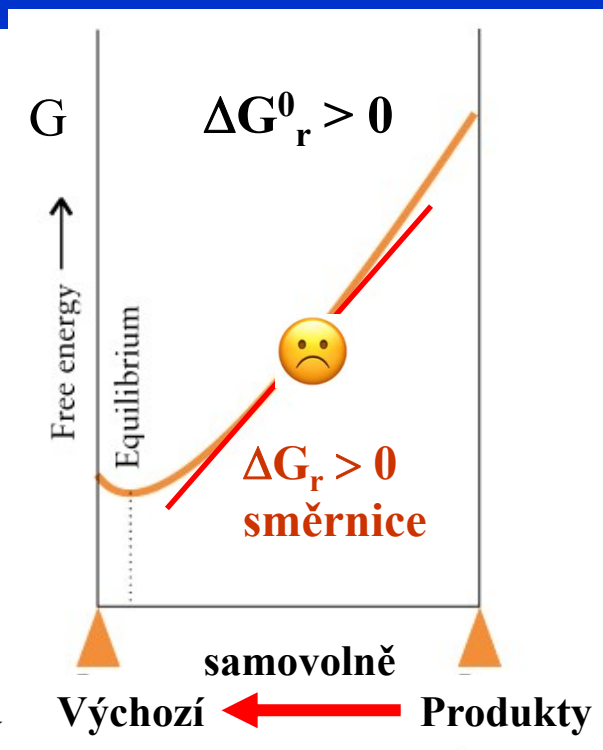
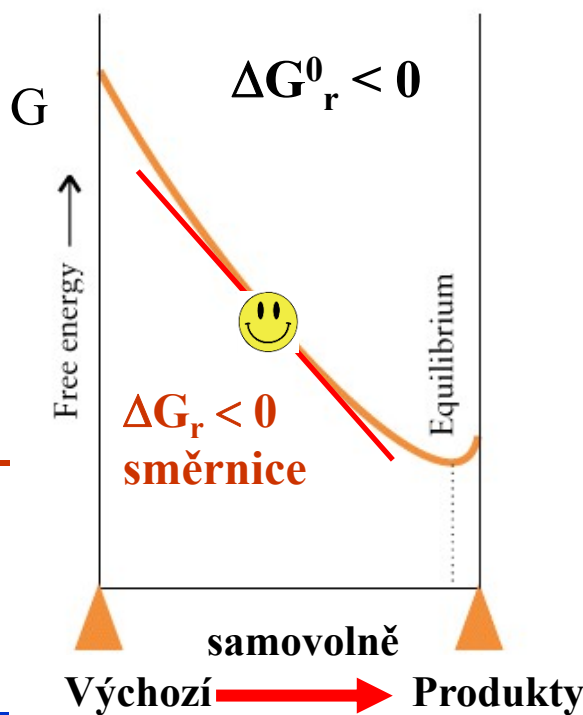
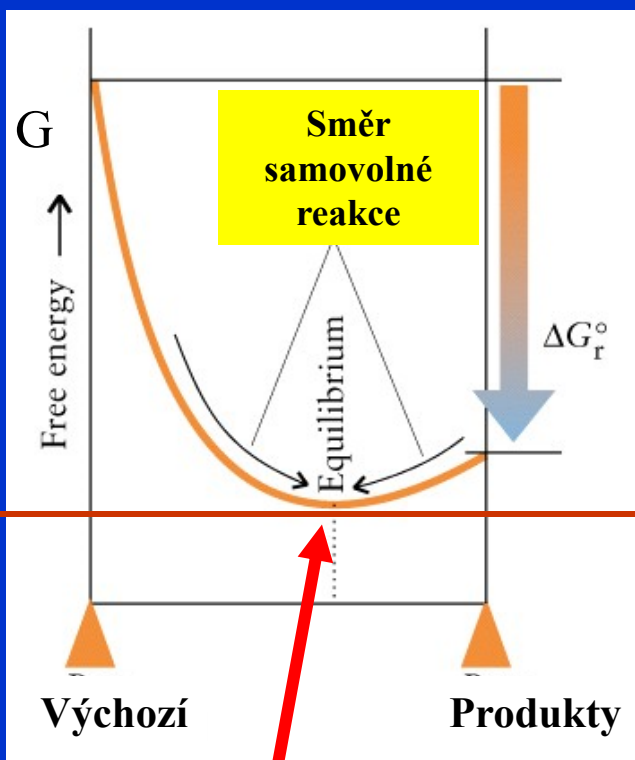
V rovnováze $\Delta G_r = 0$ ještě více NO se rozloží na produkty

$$\Delta G_r^0 = \sum n_{\text{prod}} \Delta G_{\text{sluč}}^0 (\text{prod}) - \sum n_{\text{vých}} \Delta G_{\text{sluč}}^0 (\text{vých})$$

Vliv složení na ΔG



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



$$Q = K$$

V rovnováze $\Delta G_r = 0$

Směrnice v bodě 😊

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

ΔG^0_r a rovnovážná konstanta K

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

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

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

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



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



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

Rovnovážné koncentrace

ΔG^0_r a rovnovážná konstanta K



Záporná hodnota = samovolná reakce

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

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

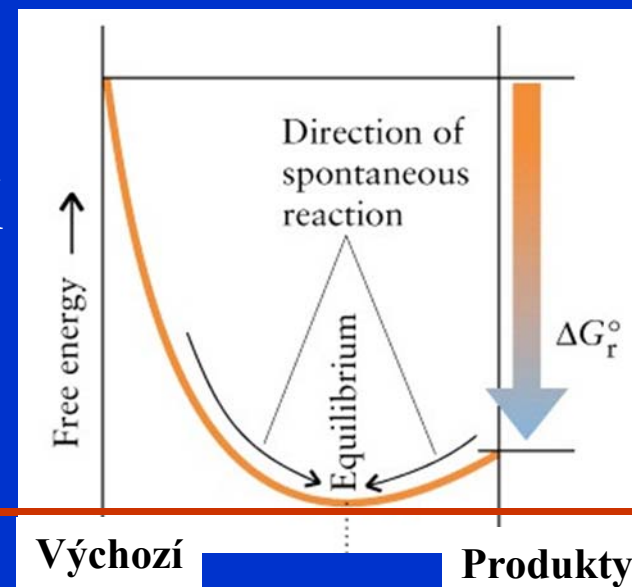
Vysoká koncentrace
produktů v rovnováze

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 směrnice ↘	< 1 $Q < K$	Vpřed k produktům
> 0 směrnice ↗	> 1 $Q > K$	Zpět k výchozím
$= 0$ —	$= 1$ $Q = K$	Rovnováha

Reakční kvocient Q a rovnovážná konstanta K

$$Q = K$$

System 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

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}

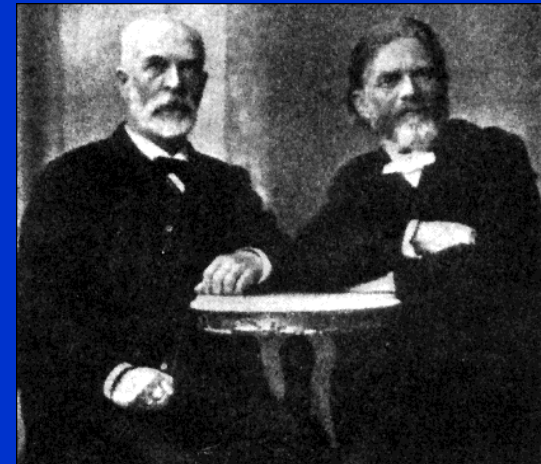
Guldberg-Waagův zákon

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, $K_{\text{nová}} = 1/K$

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



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

Součet chemických rovnic

$$K = K_1 \times K_2$$

Guldberg-Waagův zakon



$$K_1 = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$

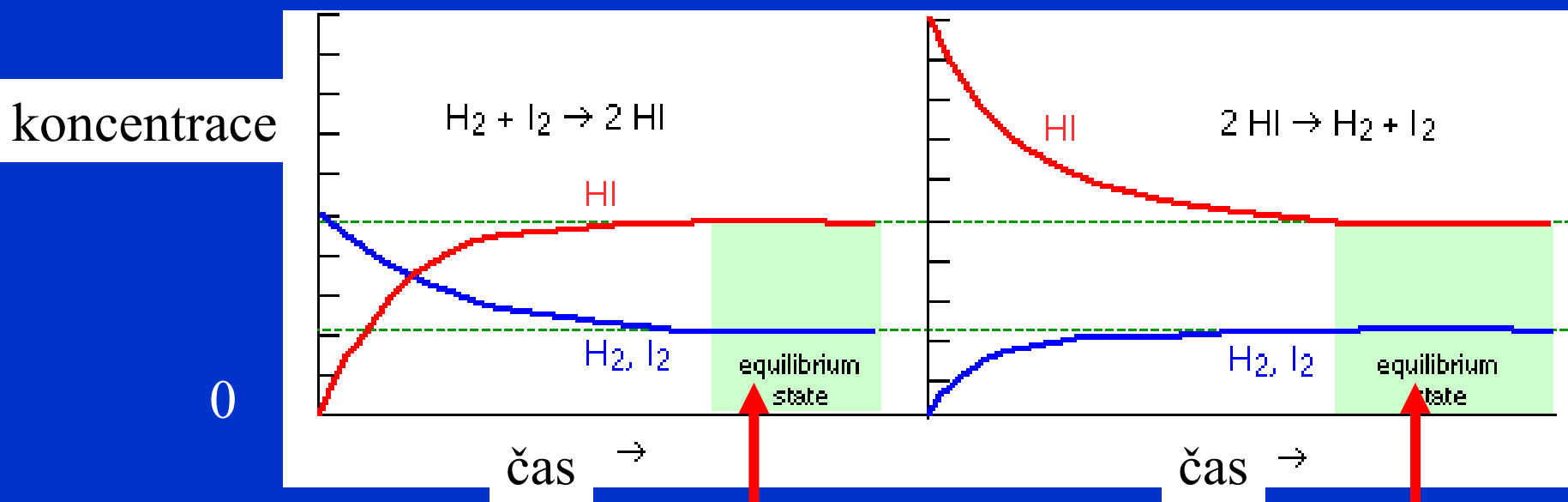


$$K_2 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{SO}_2]} = (K_1 \times K_2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{K_1 \times K_2}$$

Ustálení chemické rovnováhy



Rovnovážné
koncentrace

Rovnovážné
koncentrace

LeChatelierův princip

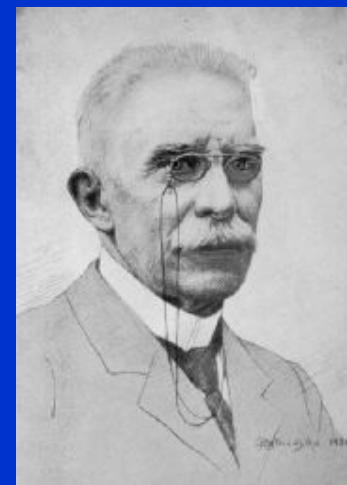
Princip pohyblivé rovnováhy

Termodynamicky **reverzibilní** reakce

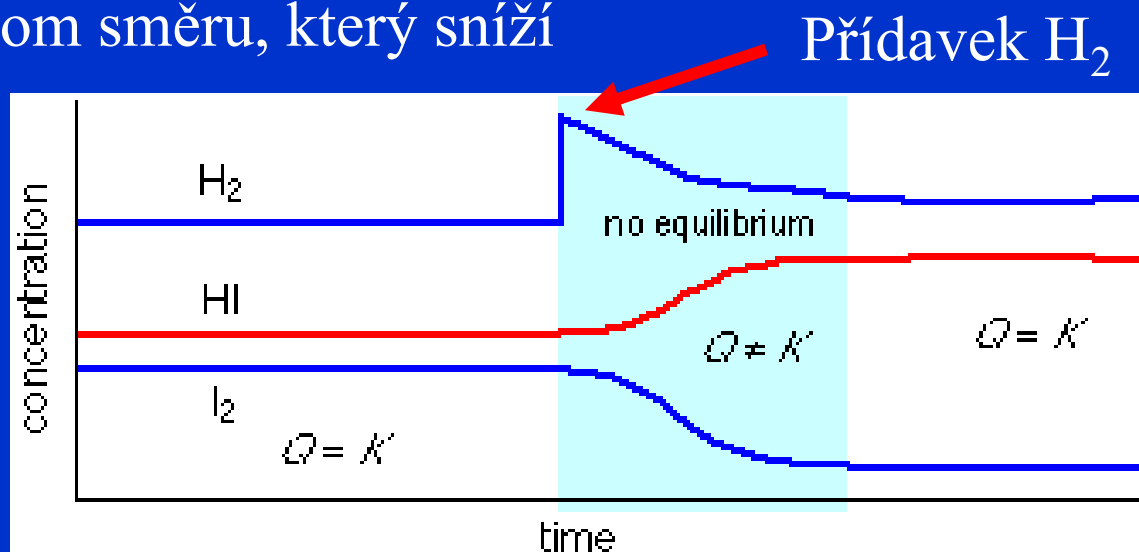
V rovnováze přítomny produkty i výchozí

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)

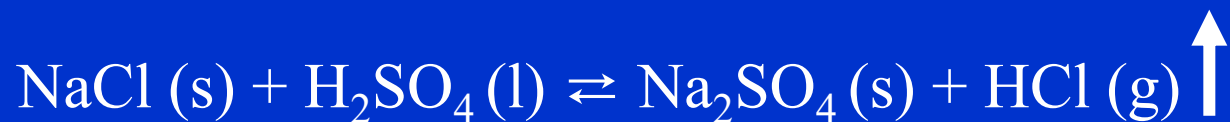


Vliv přidavku na reakční rovnováhu

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

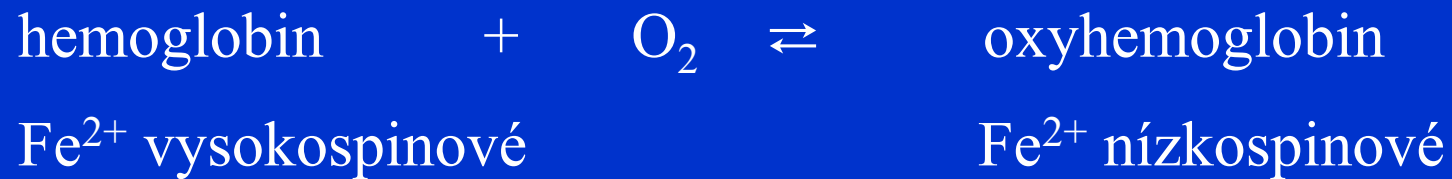
b) přidavek N_2 za **konst. p**, V roste, mění se počet molů plynu, zředění, posun doprava ($1 \rightarrow 2$ mol g)

$\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ fázová rovnováha v uzavřeném systému, pokud vodní pára uniká ze soustavy, posun doprava



Přídavek Cl^- , posun doleva, snížení rozpustnosti

Přenos kyslíku

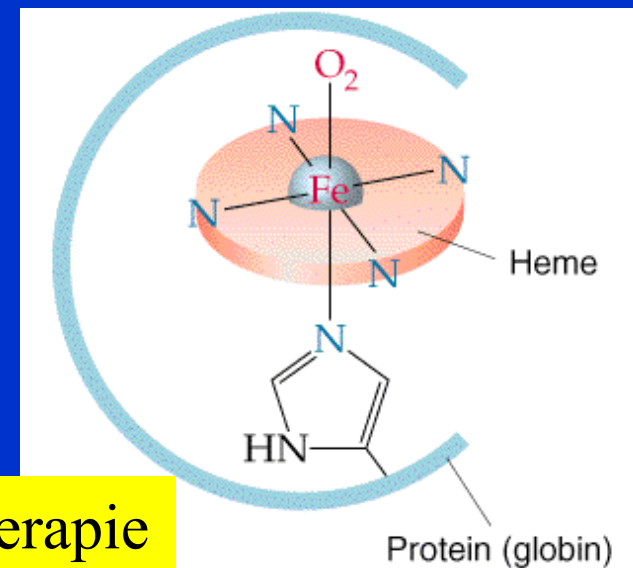


Otrava CO

- CO se váže 200× silněji než O_2
- třešňově červené zbarvení kůže

Protilátka?

hyperbarická oxygenoterapie



Vliv tlaku na reakční rovnováhu

Důležité pro reakce u nichž se **mění počet molů plynných látek**



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

K se nemění

V na polovinu \rightarrow tlak 2x větší $Q = \frac{1}{2} K_p$

Zvýšení tlaku posune reakci doprava

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



stlačení



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

posun reakce
k produktu



Ustavení
rovnovážných
koncentrací
Tvorba více
N₂O₄

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
Nutné použití Fe katalyzátoru pro urychlení

Podmínky

20–100 MPa a 400–600 °C

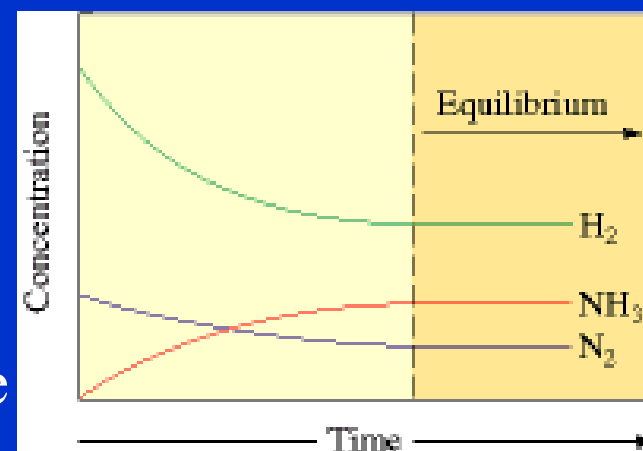
Výroba umělých hnojiv, růst světové populace



Fritz Haber

(1868 - 1934)

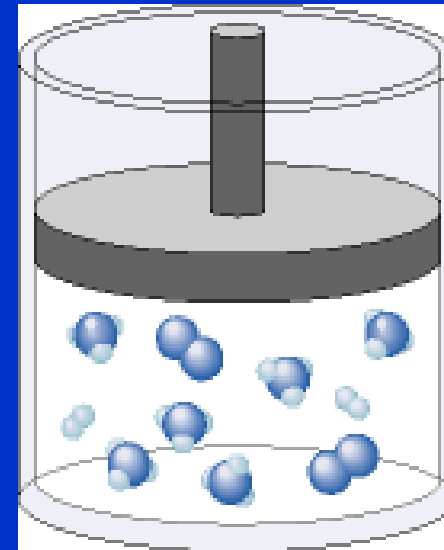
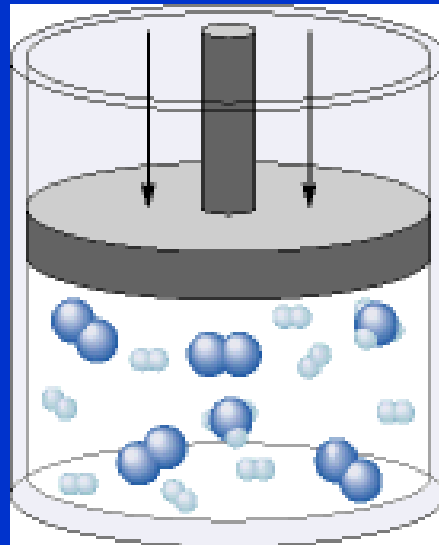
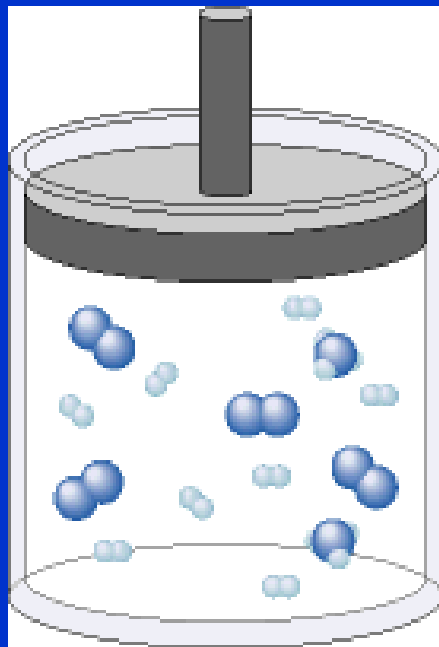
NP za chemii 1918



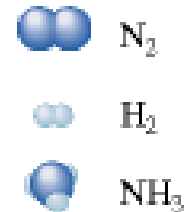
Vliv tlaku na reakční rovnováhu



K se nemění



Key:



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

Zdojnásobíme tlak
Parciální tlaky

$$p = p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{NH}_3}$$

Tvorba dalšího NH₃

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

Rovnovážná konstanta K_p

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

$$c = p / R T$$

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



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

Rovnovážná konstanta K_p



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

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

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

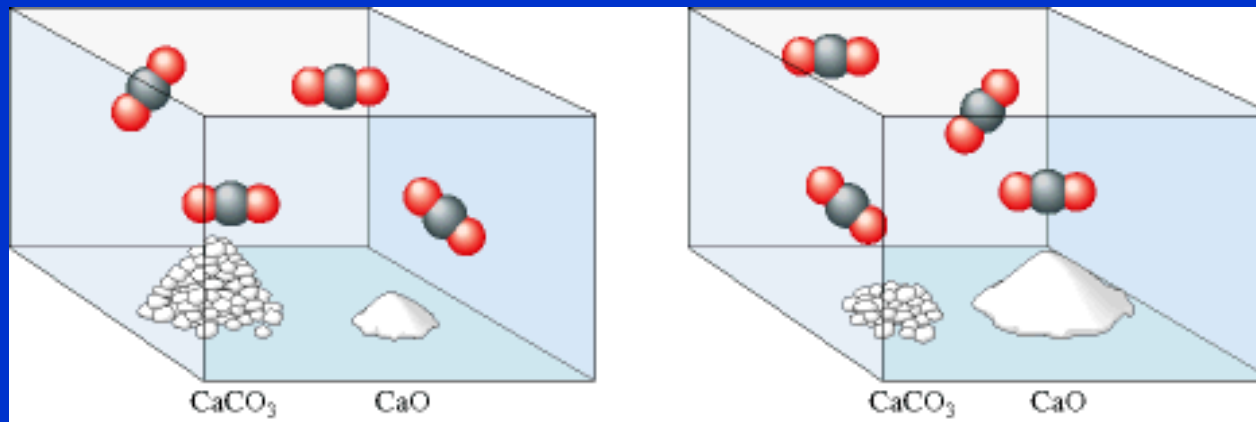
Heterogenní rovnováhy



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

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/homogenní rovnováhy

Heterogenní rovnováha



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

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

Homogenní rovnováha



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

Vliv teploty na K

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

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

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

K se mění s T

Porovnat K při změně $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow$ dvě různé hodnoty K_1 a K_2

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

Jak se změní K_1 na K_2 při změně $T_1 \rightarrow T_2$

chlazení $T_2 < T_1$
ohřátí $T_2 > T_1$

van't Hoffova rovnice

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

$\Delta H^0 < 0$ exothermní
 $\Delta H^0 > 0$ endothermní

Vliv teploty na exothermní reakční rovnováhu



ochlazení
→
←
ohřátí



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

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

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

Teplo jako reaktant endothermní reakce



Výpočet rovnovážné koncentrace



Počáteční složení reakční směsi:

$$[\text{H}_2]_0 = 1,00 \text{ mol l}^{-1} \quad [\text{F}_2]_0 = 2,00 \text{ mol l}^{-1} \quad [\text{HF}]_0 = 0$$

Koncentrace	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{F}_2(\text{g})$	$2 \text{HF}(\text{g})$
Počáteční	1,00	2,00	0
Změna	$-x$	$-x$	$+2x$
Rovnovážná	$1,00 - x$	$2,00 - x$	$2x$

$$K_c = 1,15 \cdot 10^2 = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}_2][\text{F}_2]} = \frac{(2x)^2}{(1,00 - x)(2,00 - x)}$$

$$K = \frac{[\text{HF}]^2}{[\text{H}_2][\text{F}_2]} \longrightarrow K = \frac{[2x]^2}{[1,00 - x][2,00 - x]}$$

Výpočet rovnovážné koncentrace

Řešíme kvadratickou rovnici

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

Získáme kořeny

$$x_1 = 2,14 \text{ mol l}^{-1} \text{ a } x_2 = 0,968 \text{ mol l}^{-1}$$

Použijeme $x_2 = 0,968 \text{ mol l}^{-1}$

Dosadíme x_2 do rovnovážných koncentrací

$$[\text{H}_2] = 1,000 - 0,968 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{F}_2] = 2,000 - 0,968 = 1,032 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{HF}] = 2 (0,968) = 1,936 \text{ mol l}^{-1}$$