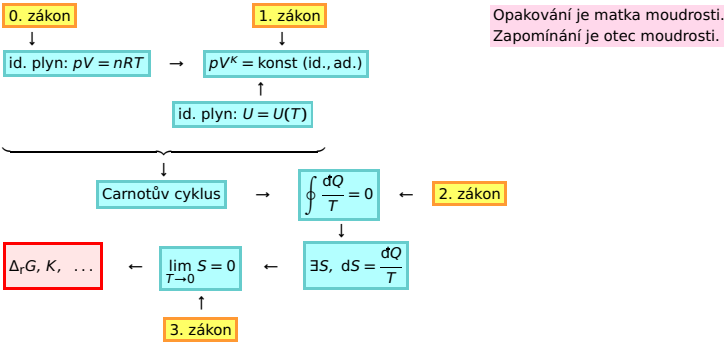


## Opakování: přehled klasické termodynamiky

1/29  
AB14



## Helmholtzova a Gibbsova energie

2/29  
AB14

Vnitřní energie  $U(S, V)$  1. zákon:  $dU = dQ + dW$   $dU = TdS - p dV$  koná se jen objemová práce

Entalpie  $H(S, p) = U + pV = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V \Rightarrow dH = TdS + Vdp$

**Helmholtzova energie** (Helmholtzova funkce, volná energie)  
 $F(T, V) = U - TS = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S \Rightarrow dF = -SdT - p dV$

pozn: Často se značí  $A$

**Gibbsova energie** (Gibbsova funkce, volná energie/entalpie)  
 $G(T, p) = H - TS = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p S \Rightarrow dG = -SdT + Vdp$

Nebo také:  $G = F + pV = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T V$

credit: (Helmholtz, Gibbs) Wikipedia

## F, G a práce - vratné děje

3/29  
AB14

**Helmholtzova energie**  $F = U - TS$

$dU = TdS + dW$

$dF = -SdT + dW \Rightarrow dF = dW [T]$

Vratné děje: Změna Helmholtzovy energie za konstantní teploty je rovna práci

„Za konstantní teploty“ = „ve styku s termostatem tak, že teplo se převádí vratně“

**Gibbsova energie**  $G = H - TS$

$dW = -p dV + dW_{\text{jiná než objemová}}$   
 $dG = -SdT + Vdp + dW_{\text{jiná než objemová}} = dW_{\text{jiná než objemová}} [T, p]$

Vratné děje: Změna Gibbsovy energie za konst.  $T, p$  je rovna práci jiné než objemové

„Za konstantního tlaku“ = „ve styku s barostatem tak, že objemová práce se provádí vratně“

## Ne vratné děje a extenzivní podmínka rovnováhy

4/29  
AB14

**ohřívání:**  $dQ > 0$   
 $T > T_{\text{in}} \Rightarrow dS \approx \frac{dQ}{T_{\text{in}}} > \frac{dQ}{T}$

**ochlazování:**  $dQ < 0, T < T_{\text{in}} \Rightarrow dS \approx \frac{dQ}{T_{\text{in}}} > \frac{dQ}{T}$   
 $dS > \frac{dQ}{T}$

**disipace energie na teplo tření:**  
 $dW = p_{\text{in}}(-dV) + dQ_{\text{dis}}$   
vždy  $dQ_{\text{dis}} > 0$  (ztráta)  
 $dS \approx \frac{dQ_{\text{dis}}}{T} > 0$

uvažujeme jen objemovou práci

$dU = dQ + dW < TdS - p dV$  (nevr.) →  $dG < -SdT + Vdp$  (nevr.)  
 $dU < 0$  ( $[S, V]$ , nevr.) →  $dG < 0$  ( $[T, p]$ , nevr.)

$[T]$  = teplota termostatu  
 $[p]$  = tlak barostatu

Gibbsova energie uzavřeného systému při nerovnovážných dějích za konstantní teploty a konstantního tlaku klesá; v rovnováze nabývá minima.

## Energie vs. entropie

simolant -13 -PT=-.6, bc=0 5/29  
AB14

Interpretace členů  $F = U - TS$  nebo  $G = H - TS$ :

- nízká teplota ⇒ vliv energie (entalpie) je větší než entropie
- vysoká teplota ⇒ vliv entropie je větší než energie (entalpie)

**Příklad:**

- Za nízké teploty látka krystalizuje – nízká (záporná) energie, nízká entropie
- Kapalína má vyšší energii i entropii
- V bodě tání  $[T, p]$ :  
 $\Delta_{\text{tání}} S = S^{(l)} - S^{(s)} \text{ vrat. } \frac{Q_{\text{tání}}}{T} = \frac{\Delta_{\text{tání}} H}{T}$   
neboli  
 $\Delta_{\text{tání}} G = \Delta_{\text{tání}} H - T_{\text{tání}} \Delta_{\text{tání}} S = 0$   
tj. zvýšení entropie je přesně kompenzováno zvýšením entalpie

Entropie je mírou neuspořádanosti systému: v izolovaném systému  $S = k_B \ln W$ , kde  $W$  je počet mikrostavů, ve kterých se systém může nacházet.

## Chemický potenciál v ideální plynné směsi

6/29  
AB14

Změna molární entropie ideálního plynu při změně tlaku z  $p^{\text{st}} \rightarrow p$ :  
 $\Delta S_m = -R \ln \frac{p}{p^{\text{st}}}$

Ideální molární směšovací entropie:  
 $\Delta_{\text{mix}} S_m = -R \sum_i x_i \ln x_i$

Gibbsova energie směsi ideálních plynů:  
 $G_m^{\text{směs id. pl.}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^{\circ} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}}$

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

Chemický potenciál složky ve směsi ideálních plynů:  
 $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$   $\mu_i^{\circ} = \bar{G}_{mi}^{\circ}$

**Příklad.** Kolik energie je minimálně potřeba na  
a) rozdělení 1 m<sup>3</sup> vzduchu na dusík a kyslík – použijeme  $RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}}$   
b) výrobu 1 m<sup>3</sup> kyslíku ze vzduchu – použijeme  $RT \ln \frac{p x_{O_2}}{p^{\text{st}}}$

## Chemický potenciál v ideální kondenzované směsi

7/29  
AB14

$V_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^*$   $G_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$

$H_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i H_{mi}^*$   $\sum_{i=1}^k x_i \mu_i = \sum_{i=1}^k x_i [\mu_i^* + RT \ln x_i]$

$S_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i S_{mi}^* - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$

$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$

**Příklad.** Kolik energie je minimálně potřeba k získání 1 m<sup>3</sup> sladké vody z mořské vody (3.5 hm.% NaCl, 300 K)? – použijeme  $RT \ln x_{H_2O}$

## Standardní stavy

jkv -Wn -lf pic/exhausted.jpg 8/29  
AB14

Definice aktivity vzhledem ke standardnímu stavu,  $a_i = \gamma_i \cdot c_i$  [ $\gamma$ ] [ $m$ ]

$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$   $a_i$  je bezrozměrné

Aktivita je „multiplikativní“ veličina reflektující rozdíl chemického potenciálu od zvoleného standardního stavu.

- plyny:  $a_i = \frac{f_i}{p^{\text{st}}} = \frac{p_i \phi_i}{p^{\text{st}}} = \frac{y_i p \phi_i}{p^{\text{st}}}$   $\phi_i = 1$  pro ideální plyn
- směsi kapalin, tuhé roztoky:  $a_i = x_i \gamma_i$   $\gamma_i = 1$  pro ideální směs
- zředěné roztoky:  $a_i = \frac{c_i \gamma_i}{c^{\text{st}}}$   $\gamma_i = 1$  v nekonečném zředění

## Jedna reakce a látková bilance

9/29  
AB14

Obecný zápis reakce:  
 $0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i$

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$   
 $0 = -2H_2 - O_2 + 2H_2O$   
 $\nu_{H_2} = -2, \nu_{O_2} = -1, \nu_{H_2O} = 2$

reaktanty:  $\nu_i < 0$ , produkty:  $\nu_i > 0$

**Bilance v látkovém množství:**  
 $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$  na začátku

pak  $\xi$  = rozsah reakce a rozměr  $[\xi] = \text{mol}$   
(extent of reaction, extenze reakce, nepřesně reakční obrat)

Obdobně bilance v koncentracích (pokud  $V = \text{const}$ ), pak rozměr rozsahu reakce je  $\text{mol dm}^{-3}$

## Příklad

10/29  
AB14

Uvažujte reakci syntézy amoniaku (Haberův-Boschův proces)  
 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

Určete složení rovnovážné směsi, jestliže ve vstupní směsi je 40 mol.% N<sub>2</sub> a 60 mol.% H<sub>2</sub> a v rovnovážné směsi bylo stanoveno 12 mol.% H<sub>2</sub>.

Hledáme rozsah reakce v rovnováze. Známe  $x_{H_2} = 0.12$ :

$x_{H_2} = \frac{0.6 - 3\xi}{1 - 2\xi} = 0.12$

$0.12 - 2 \cdot 0.12 \cdot \xi = 0.6 - 3\xi \Rightarrow \xi = \frac{0.12 - 0.6}{2 \cdot 0.12 - 3} = 0.1739$  [mol]

i	$n_{i,0}$	$n_i$
N <sub>2</sub>	0.4	0.4 - $\xi$
H <sub>2</sub>	0.6	0.6 - 3 $\xi$
NH <sub>3</sub>	0	2 $\xi$
celkem	1	1 - 2 $\xi$

Výsledek:  
12 mol.% H<sub>2</sub>  
35 mol.% N<sub>2</sub>  
53 mol.% NH<sub>3</sub>

$x_{NH_3} = \frac{2\xi}{1 - 2\xi} = \frac{2 \cdot 0.1739}{1 - 2 \cdot 0.1739} = 0.533$   
 $x_{NH_3} + x_{N_2} + x_{H_2} = 0.533 + 0.347 + 0.12 = 1$  (kontrola)

## Chemická rovnováha - klíčová látka

11/29  
AB14

Nechť interval  $[\xi_{\min}, \xi_{\max}]$  je největší interval takový, že  $n_i \geq 0, i = 1, \dots, k$  ( $k$  = počet složek)

**Předpoklad:**  $\xi_{\min} = 0$  čili  $n_i = 0$  pro nějaký produkt, pak  $n_i \geq 0$  pro  $\xi \in [0, \xi_{\max}]$

**Klíčová látka** (složka)  $j$  je ten reaktant, který první vymizí při průběhu reakce zleva doprava.

**Předpoklad:**  $j = 1$ . Pak  $n_1 = n_{1,0} + \nu_1 \xi_{\max} = 0 \Rightarrow \xi_{\max} = (n_1 - n_{1,0}) / \nu_1$

**Stupeň přeměny** (konverze/disociace; degree of conversion/dissociation):  $n_1 = n_{1,0} + \nu_1 \xi$

$$\alpha = \frac{n_{1,0} - n_1}{n_{1,0}} = \frac{-\nu_1 \xi}{n_{1,0}} = \frac{-\nu_1 \xi}{-\nu_1 \xi_{\max}} = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad \nu_1 < 0$$

převádí interval  $\xi \in [\xi_{\min}, \xi_{\max}]$  na interval  $\alpha \in [0, 1]$

● stechiometrická směs = reaktanty v poměru  $\nu_i$  při 100% průběhu reakce reaktanty vymizí zároveň



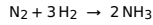
\*ve videopřednášce je zde chyba

†ve videopřednášce je uprostřed vzorce špatně znaménko

## Příklad - nestechiometrická směs

12/29  
AB14

Uvažujte reakci syntézy amoniaku



Určete klíčovou složku pro 40 mol. %  $\text{N}_2$  a 60 mol. %  $\text{H}_2$  ve vstupní směsi a vyjádřete bilanci pomocí stupně přeměny.

$i$	$n_{i,0}(\xi)$	$n_i$	výpočty	$n_{i,0}(\alpha)$
$\text{N}_2$	0.4	$0.4 - \xi$	$n_{\text{N}_2} = 0$ pro $\xi = 0.4$	$0.4 - 0.2\alpha$
$\text{H}_2$	0.6	$0.6 - 3\xi$	$n_{\text{H}_2} = 0$ pro $\xi = 0.2 = \xi_{\max}$	$0.6 - 0.6\alpha = 0.6(1 - \alpha)$
$\text{NH}_3$	0*	$2\xi$	$\Rightarrow \xi_{\min} = 0$	$0.4\alpha$
celkem	1	$1 - 2\xi$		$1 - 0.4\alpha$

$\xi = \xi_{\max}\alpha = 0.2\alpha$

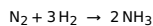
● Klíčovou složkou je  $\text{H}_2$

\* zde je ve videopřednášce omylem 0.6

## Příklad - stechiometrická směs

13/29  
AB14

Uvažujte reakci syntézy amoniaku



Určete klíčovou složku pro 25 mol. %  $\text{N}_2$  a 75 mol. %  $\text{H}_2$  ve vstupní směsi a vyjádřete bilanci pomocí stupně přeměny.

$i$	$n_{i,0}$	$n_i(\xi)$	výpočty	$n_{i,0}(\alpha)$
$\text{N}_2$	0.25	$0.25 - \xi$	$n_{\text{N}_2} = 0$ pro $\xi = 0.25$	$0.25(1 - \alpha)$
$\text{H}_2$	0.75	$0.75 - 3\xi$	$n_{\text{H}_2} = 0$ pro $\xi = 0.25$	$0.75(1 - \alpha)$
$\text{NH}_3$	0	$2\xi$	$\Rightarrow \xi_{\min} = 0$	$0.5\alpha$
celkem	1	$1 - 2\xi$		$1 - 0.5\alpha$

$\xi = \xi_{\max}\alpha = 0.25\alpha$

● Směs je stechiometrická, klíčovou složkou je kterýkoliv reaktant

## Rovnováha za konstantní teploty a tlaku a Gibbsova energie

14/29  
AB14

Pro  $[T, p]$  hledáme minimum funkce

$$G(n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i, \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

kde (jedna reakce)

$$n_1 = n_{1,0} + \nu_1 \xi, \dots, n_k = n_{k,0} + \nu_k \xi$$

na intervalu  $\xi \in [\xi_{\min}, \xi_{\max}]$

Dále ukážeme, že v homogenní směsi nemůže minimum nastat na kraji intervalu.

Z výrazu pro  $dG$  a z  $dn_i = \nu_i d\xi$ :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \stackrel{!}{=} 0$$

Souvislost: spočteme přímo derivaci  $G$  (pozor,  $\mu_i$  závisí na složení):  $= 0$  (Gibbs-Duhem)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right)_{p,T} \mu_i + \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \xi}\right)_{p,T} \quad \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

(Ve skutečnosti jsme takto Gibbsovu-Duhemovu rovnici odvodili)

## Reakční Gibbsova energie

15/29  
AB14

Co když nejsme v rovnováze? Pro jednu reakci

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i$$

se **reakční Gibbsova energie**  $\Delta_r G_m$  definuje takto:

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i$$

Znaménko  $\Delta_r G_m$  pro dané  $T, p$  a složení reakční směsi určuje **směr reakce**:

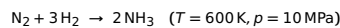
$\Delta_r G_m$	směr reakce	název reakce
$< 0$	$\rightarrow$	exergonická
$= 0$		isoergonická
$> 0$	$\leftarrow$	endergonická

Reakční Gibbsova energie je příkladem **exergie** (exergy, availability, available energy) = maximální práce, kterou může systém vykonat (přechodem do rovnováhy).

(Zde používáme znaménkovou konvenci záporná exergie = systém může konat práci.)

## Příklad $G(\xi)$

plot/NH3.sh 16/29  
AB14



$$n_{\text{N}_2,0} = 1 \text{ mol}, n_{\text{H}_2,0} = 3 \text{ mol}, n_{\text{NH}_3,0} = 0 \text{ mol}$$

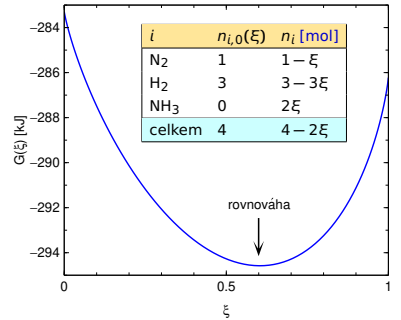
$$G(\xi) = n_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} = 2\xi \mu_{\text{NH}_3} + (3 - 3\xi) \mu_{\text{H}_2} + (1 - \xi) \mu_{\text{N}_2}$$

aproximace: plyny jsou ideální ( $\phi_i = 1$ )

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left( \frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} \right)$$

$$\mu_{\text{N}_2} = \mu_{\text{N}_2}^\circ + RT \ln \left( \frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} \right)$$

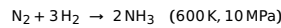
$$\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{NH}_3}^\circ + RT \ln \left( \frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{2\xi}{4 - 2\xi} \right)$$



● Člen tvaru  $\xi \ln \xi$  resp.  $(1 - \xi) \ln(1 - \xi)$  způsobí, že minimum (pro rovnováhu v homogenní směsi) je vždy uvnitř intervalu  $[\xi_{\min}, \xi_{\max}]$ , ne v krajním bodu.

## Příklad $\Delta_r G_m(\xi)$

17/29  
AB14



$$n_{\text{N}_2,0} = 1 \text{ mol}, n_{\text{H}_2,0} = 3 \text{ mol}, n_{\text{NH}_3,0} = 0 \text{ mol}$$

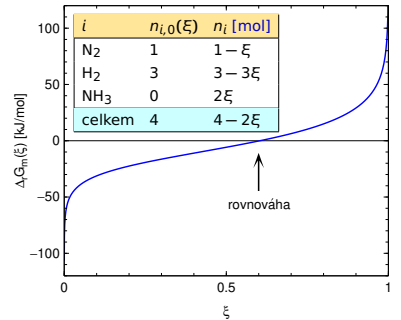
$$\Delta_r G_m(\xi) = \nu_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + \nu_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} = 2\mu_{\text{NH}_3} - 3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2}$$

aproximace: plyny jsou ideální ( $\phi_i = 1$ )

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left( \frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} \right)$$

$$\mu_{\text{N}_2} = \mu_{\text{N}_2}^\circ + RT \ln \left( \frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} \right)$$

$$\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{NH}_3}^\circ + RT \ln \left( \frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{2\xi}{4 - 2\xi} \right)$$



## Rovnovážná konstanta a podmínka rovnováhy

18/29  
AB14

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (\mu_i^\circ \equiv G_{m,i}^\circ)$$

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\circ + \sum_{i=1}^k \nu_i RT \ln a_i$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad \text{v rovnováze } 0$$

kde  $\Delta_r G_m^\circ$  = **standardní reakční Gibbsova energie**

Rovnice pro rovnováhu ( $\Delta_r G_m^\circ$  = **standardní reakční Gibbsova energie**)

$$\exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right) = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

**Definice** rovnovážné konstanty:  $K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right)$

To se podezřele podobá Boltzmannově pravděpodobnosti

⇒ **rovnovážná podmínka**:  $K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$  (produkty / reaktanty)

větší  $K$ : více produktů ( $\rightarrow$ )  
menší  $K$ : více reaktantů ( $\leftarrow$ )

## Rovnovážná konstanta

19/29  
AB14

Takto definovaná „standardní“ nebo „termodynamická“ rovnovážná konstanta je **bezrozměrná**.

Pozor, existují i jiné definice/zvyklosti.

**Rovnovážná konstanta závisí na**

● zvolených standardních stavech (v biochemii  $c^{\text{st}} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \Rightarrow \Delta_{\text{SI}} G^\circ(\text{H}_2) \neq 0$ )

● zápisu reakce (stechiometrických koeficientech)

● teplotě

● pro kondenzované fáze i na tlaku, pro běžné tlaky je vliv malý (zde nebudeme uvažovat)

**Výpočet rovnovážné konstanty**

● z experimentálních rovnovážných dat

● z termochemických dat

● pomocí statistické termodynamiky (ze spektroskopických dat a/nebo kvantových výpočtů)

**K čemu je dobrá**

● k výpočtu rovnovážného složení

● ke stanovení směru reakce

● součást mixu veličin k vytvoření úplného termodynamického popisu

## Výpočet rovnováhy v plynné fázi $[T, p]$

20/29  
AB14

Vypočtete rovnovážné složení reakce  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$  za teploty 600 K a tlaku 10 MPa, je-li vstupní směs stechiometrická. Rovnovážná konstanta je za těchto podmínek rovna  $K = 0.001703$ .

$i$	$n_{i,0}(\xi)$	$n_i$
$\text{N}_2$	1	$1 - \xi$
$\text{H}_2$	3	$3 - 3\xi$
$\text{NH}_3$	0	$2\xi$
celkem	4	$4 - 2\xi$

aproximace: plyny jsou ideální

$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{H}_2}^3 a_{\text{N}_2}} = \frac{\left(\frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{2\xi}{4 - 2\xi}\right)^2}{\left(\frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi}\right)^3 \left(\frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi}\right)}$$

$$= \left(\frac{p}{(4 - 2\xi)p^{\text{st}}}\right)^{-2} \frac{(2\xi)^2}{27(1 - \xi)^4}$$

$\nu^{(g)} = \sum_{i=\text{plyn}} \nu_i = -2$  (počet molekul při reakci se zmenšil o 2)

$$0.001703 = \left(\frac{100}{(4 - 2\xi)}\right)^{-2} \frac{(2\xi)^2}{27(1 - \xi)^4} \quad \text{numericky } \Rightarrow \xi = 0.6035$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi} = 0.142, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} = 0.426, \quad x_{\text{NH}_3} = \frac{2\xi}{4 - 2\xi} = 0.432$$

$$\text{kontrola: } x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{NH}_3} = 0.142 + 0.426 + 0.432 = 1$$

## Závislost K na teplotě

21/29  
AB14

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \frac{d(\Delta_r G_m^\circ/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{T^2}$$

⇒ (van 't Hoff)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

$\Delta_r H_m^\circ$	pro vyšší T se K	rovnováha se posune
záporné	zmenší	←
kladné	zvětší	→



credit: (Le Chatelier, Braun) Wikipedia

### Le Chatelierův–Braunův princip:

Soustava ve (stabilní termodynamické) rovnováze se snaží kompenzovat účinky vychýlení z rovnováhy.

(Stav se změní tak, že kdyby se změnil stejným způsobem bez předchozího vychýlení, způsobil by odchylku od rovnováhy opačného směru.)

## Příklad – K pro syntézu amoniaku II

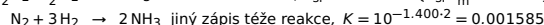
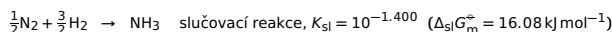
mz <http://old.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/tab/logksi.html> 26/29  
AB14

Pohodlnější jsou **logaritmy slučovacíh rovnovážných konstant**

= až na faktor standardní slučovací Gibbsova energie

$$\Delta_{sl} G_m^\circ = -RT \ln 10 \log K_{sl}$$

Tak pro  $\text{NH}_3$  ( $T = 600 \text{ K}$ ,  $p^{\text{st}} = 1 \text{ atm}$ ) najdeme:  $\log K_{sl} = -1.400$



Pro složitější reakci bychom postupovali jako u entalpie podle Hessova zákona

Převod na jiný standardní tlak:

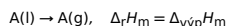
$$K_1 = \left(\frac{p}{p_1^{\text{st}}}\right)^{\nu^{(g)}} \quad (\text{ostatní členy}), \text{ kde } \nu^{(g)} = \sum_{i=\text{plyn}} \nu_i = -2$$

$$K_{1 \text{ bar}} = K_{1 \text{ atm}} \left(\frac{1 \text{ atm}}{1 \text{ bar}}\right)^{\nu^{(g)}} = 0.001585 \cdot 1.01325^{-2} = 0.001544$$

## Souvislost s Clausiovou–Clapeyronovou rovnicí

22/29  
AB14

Uvažujeme „reakci“



Zjednodušující předpoklady:

● pára je ideální plyn:  $a_{\text{A(g)}} = p^{\text{st}}/p^{\text{st}}$

● objem kapaliny je nulový ⇒ standardní stav čistá látka nezávisí na tlaku ( $\Delta V = V_m \Delta p$ )

Pak podmínka rovnováhy je

$$K = \frac{a_{\text{A(g)}}}{a_{\text{A(l)}}} = \frac{p^{\text{st}}/p^{\text{st}}}{1}$$

Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln p^{\text{st}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vyp}} H_m}{RT^2}$$

= Clausius–Clapeyron



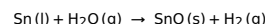
## Směr reakce

27/29  
AB14

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

$\Delta_r G_m$	směr reakce	název reakce
< 0	→	exergonická
= 0	rovnováha	isoergonická
> 0	←	endergonická

**Příklad.** Rovnovážná konstanta reakce



je při  $T = 928 \text{ K}$  rovna 0.435. Určete, zda bude probíhat oxidace či redukce cínu, jestliže nad oběma samostatnými kondenzovanými fázemi je plynná směs  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  obsahující 65 mol. % vodní páry.

$$\frac{a_{\text{SnO(s)}} a_{\text{H}_2\text{(g)}}}{a_{\text{Sn(l)}} a_{\text{H}_2\text{O(g)}} = \frac{1 \cdot y_{\text{H}_2\text{(g)}} p / p^{\text{st}}}{1 \cdot y_{\text{H}_2\text{O(g)}} p / p^{\text{st}}} = \frac{y_{\text{H}_2\text{(g)}}}{y_{\text{H}_2\text{O(g)}}} = \frac{0.35}{0.65}$$

$$\frac{\Delta_r G_m}{RT} = -\ln K + \ln \frac{0.35}{0.65} = 0.213 > 0 \quad \leftarrow = \text{redukce}$$

## Výpočet K z rovnovážných dat

23/29  
AB14

Použijeme takové podmínky, aby byl systém skoro ideální (nízké tlaky/koncentrace), příp. abychom znali aktivitní/fugacitní koeficienty

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$



credit: <https://youtubehowto.com>

## Vliv tlaku na rovnováhu v plynné fázi

plot/NH3.sh 28/29  
AB14

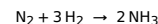
$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^k \left( \frac{y_i p}{p^{\text{st}}} \right)^{\nu_i} = \left( \frac{p}{p^{\text{st}}} \right)^{\nu^{(g)}} \prod_{i=1}^k y_i^{\nu_i} = \left( \frac{p}{p^{\text{st}} n^{(g)}} \right)^{\nu^{(g)}} \prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i}$$

kde

$$n^{(g)} = \sum_{i \in \text{plyny}} n_i \quad (\text{z bilance}), \quad \nu^{(g)} = \sum_{i \in \text{plyny}} \nu_i, \quad y_i = \frac{n_i}{n^{(g)}}$$

$$K \left( \frac{p^{\text{st}} n^{(g)}}{p} \right)^{\nu^{(g)}} = \prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i}$$

**Příklad** pro mě: aA mění tlak



$\nu^{(g)} < 0$ : zvýšení tlaku zvýší výtěžek

**Le Chatelierův princip:** Posun reakce doprava způsobí zmenšení počtu molekul a proto snížení tlaku, což částečně kompenzuje původní zvýšení tlaku.

$\nu^{(g)}$  při zvýšení p se rovnováha posune

< 0	→
0	zůstane nezměněna*
> 0	←

\* platí přesně jen pro ideální chování

## Výpočet K z termochemických dat

24/29  
AB14

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right)$$

$$\Delta_{sl} G_{mi} = \sum_k \nu_k G_{mk}^\circ$$

kde se sčítá přes slučovací reakci složky i

$$\Delta_{sl} G_{mi, \text{prvek}} = 0$$

$$\Delta_{sl} G_{mi}^\circ \neq \Delta_{sl} H_{mi}^\circ - T S_{mi}^\circ$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sl} H_{mi}^\circ - T \sum_{i=1}^k \nu_i S_{mi}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sl} G_{mi}^\circ$$

**Základní tabulkové údaje:**

● slučovací entalpie  $\Delta_{sl} H_m^\circ(T)$  nebo  $\Delta_{sl} H_m^\circ(298.15 \text{ K})$  a  $C_{pm}(T)$

● absolutní entropie  $S^\circ(T)$  nebo  $S^\circ(298.15 \text{ K})$  a  $C_{pm}(T)$

● příp. ještě entalpie fázových přeměn  $\Delta_{fáz} H_m^\circ$

**Alternativní údaje:**

● slučovací Gibbsovy energie  $\Delta_{sl} G_m^\circ(T)$  nebo  $\Delta_{sl} G_m^\circ(298.15 \text{ K})$  a  $\Delta_{sl} H_m^\circ(T)$

●  $\ln K_{sl} = -\Delta_{sl} G_m^\circ / RT$  nebo  $\log_{10} K_{sl}$

●  $\Delta_{sl} H_m^\circ(298.15 \text{ K})$  a  $-\frac{G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15 \text{ K})}{T}$

anglicky  $\Delta_{sl} = \Delta_f$  (f = formation)

## Vliv inertu na rovnováhu v plynné fázi

29/29  
AB14

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = \left( \frac{p}{p^{\text{st}} n^{(g)}} \right)^{\nu^{(g)}} \prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i}$$

$$n^{(g)} = n_{\text{inert}} + \sum_{i \in \text{ostatní plyny}} n_i \quad \text{vzroste po přidání inertu}$$

$$K \left( \frac{p^{\text{st}} n^{(g)}}{p} \right)^{\nu^{(g)}} = \prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i}$$

$\nu^{(g)}$  po přidání inertu se rovnováha posune

< 0	←
0	zůstane nezměněna*
> 0	→

Přidávek inertu je ekvivalentní zředění směsi, tedy snížení tlaku

\* platí přesně jen pro ideální chování

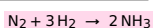
## Příklad – výpočet K pro syntézu amoniaku

mz <https://webbook.nist.gov/chemistry> 25/29  
AB14

Podle NIST za teploty 600 K a tlaku 1 bar, stav ideálního plynu (\*):

plyn	$S^\circ(T)$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$-\frac{[G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15 \text{ K})/T - H_m^\circ(298.15 \text{ K})]}{T}$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{sl} H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
NH <sub>3</sub>	220.6	200.3	12.19	-45.89806
N <sub>2</sub>	212.2	197.4	8.89	0
H <sub>2</sub>	151.1	136.4	8.81	0

Pomocí  $-\frac{[G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15 \text{ K})/T]}{T}$ :



$$\frac{\Delta_r G_m^\circ(T)}{T} = 2 \cdot 200.3 - 197.4 - 3 \cdot 136.4 - 2 \cdot \frac{-45898.06}{600} = -53.006 \quad [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$$

$$K = \exp(-53.006/8.31446) = 0.001703$$

Pomocí entalpie a entropie:

[J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>]

$$\frac{\Delta_r G_m^\circ(T)}{T} = \frac{2 \cdot 12190 - 8890 - 3 \cdot 8810}{600} + (2 \cdot 220.6 - 212.2 - 3 \cdot 151.1) + 2 \cdot \frac{45898.06}{600} = -53.073$$

$$K = \exp(-53.073/8.31446) = 0.001690$$