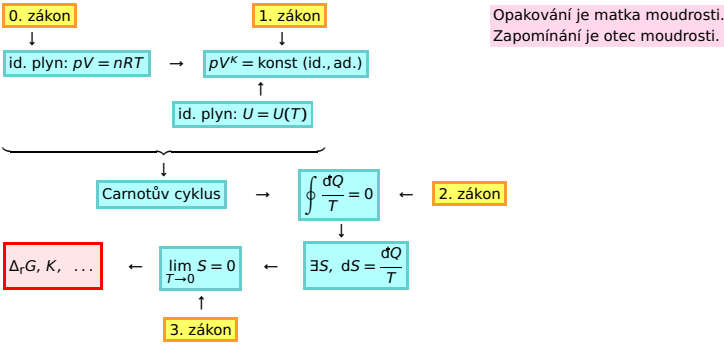


Opakování: přehled klasické termodynamiky

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 miníma.

Energie vs. entropie

simolant-19 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

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 m³ vzduchu na dusík a kyslík – použijeme $RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}}$
b) výrobu 1 m³ kyslíku ze vzduchu – použijeme $RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\text{st}}}$

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 m³ sladké vody z mořské vody (3.5 hm.% NaCl, 300 K)? – použijeme $RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}}$

Standardní stavy

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

Definice aktivity vzhledem ke standardnímu stavu, $a_i = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \cdot \left(\frac{c_i}{c^{\text{st}}}\right)^{\nu_i}$

$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$ 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:
 $0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i$ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 $0 = -2\text{H}_2 - \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\nu_{\text{H}_2} = -2, \nu_{\text{O}_2} = -1, \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$

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

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

pak ξ = 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 mol dm^{-3}

Příklad

10/29
AB14

Uvažujte reakci syntézy amoniaku (Haberův-Boschův proces)
 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$

Určete složení rovnovážné směsi, jestliže ve vstupní směsi je 40 mol.% N₂ a 60 mol.% H₂ a v rovnovážné směsi bylo stanoveno 12 mol.% H₂.

Hledáme rozsah reakce v rovnováze. Známe $x_{\text{H}_2} = 0.12$:

$x_{\text{H}_2} = \frac{0.6 - 3\xi}{1 - 2\xi} = 0.12$

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

i	$n_{i,0}$	n_i
N ₂	0.4	0.4 - ξ
H ₂	0.6	0.6 - 3 ξ
NH ₃	0	2 ξ
celkem	1	1 - 2 ξ

Výsledek:
12 mol.% H₂
35 mol.% N₂
53 mol.% NH₃

$x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} = 0.533 + 0.347 + 0.12 = 1$ (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 $\alpha \in [0, 1]$

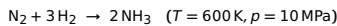
● stechiometrická směs = reaktanty v poměru ν_i při 100% průběhu reakce reaktanty vymizí zároveň



*ve videopřednášce je uprostřed vzorce špatně znaménko

plot/NH3.sh 16/29
AB14

Příklad $G(\xi)$



$$n_{N_2,0} = 1 \text{ mol}, n_{H_2,0} = 3 \text{ mol}, n_{NH_3,0} = 0 \text{ mol}$$

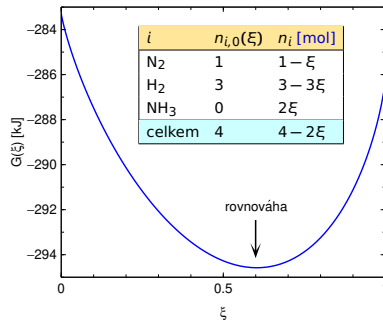
$$G(\xi) = n_{NH_3} \mu_{NH_3} + n_{H_2} \mu_{H_2} + n_{N_2} \mu_{N_2} \\ = 2\xi \mu_{NH_3} + (3-3\xi) \mu_{H_2} + (1-\xi) \mu_{N_2}$$

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

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{3-3\xi}{4-2\xi} \right)$$

$$\mu_{N_2} = \mu_{N_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{1-\xi}{4-2\xi} \right)$$

$$\mu_{NH_3} = \mu_{NH_3}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{2\xi}{4-2\xi} \right)$$

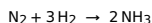


● Člen tvaru $\xi \ln \xi$ resp. $(1-\xi) \ln(1-\xi)$ způsobí, že minimum (pro rovnováhu v homogenní směsi) je vždy uvnitř intervalu $[\xi_{\min}, \xi_{\max}]$, ne v krajním bodu.

Příklad - nestechiometrická směs

12/29
AB14

Uvažujte reakci syntézy amoniaku



Určete klíčovou složku pro 40 mol. % N₂ a 60 mol. % H₂ ve vstupní směsi a vyjádřete bilanci pomocí stupně přeměny.

i	$n_{i,0}(\xi)$	n_i	výpočty	$n_{i,0}(\alpha)$
N ₂	0.4	0.4 - ξ	$n_{N_2} = 0$ pro $\xi = 0.4$	0.4 - 0.2α
H ₂	0.6	0.6 - 3ξ	$n_{H_2} = 0$ pro $\xi = 0.2 = \xi_{\max}$	0.6 - 0.6α = 0.6(1-α)
NH ₃	0*	2ξ	$\Rightarrow \xi_{\min} = 0$	0.4α
celkem	1	1 - 2ξ		1 - 0.4α

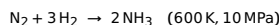
$$\xi = \xi_{\max} \alpha = 0.2\alpha$$

● Klíčovou složkou je H₂

* zde je ve videopřednášce omylem 0.6

Příklad $\Delta_r G_m(\xi)$

17/29
AB14



$$n_{N_2,0} = 1 \text{ mol}, n_{H_2,0} = 3 \text{ mol}, n_{NH_3,0} = 0 \text{ mol}$$

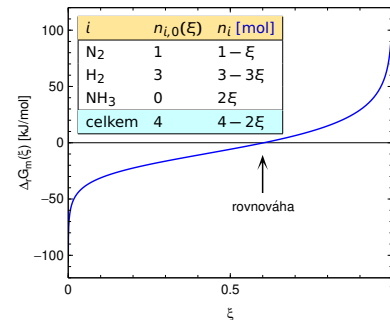
$$\Delta_r G_m(\xi) = \nu_{NH_3} \mu_{NH_3} + \nu_{H_2} \mu_{H_2} + \nu_{N_2} \mu_{N_2} \\ = 2\mu_{NH_3} - 3\mu_{H_2} - \mu_{N_2}$$

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

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{3-3\xi}{4-2\xi} \right)$$

$$\mu_{N_2} = \mu_{N_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{1-\xi}{4-2\xi} \right)$$

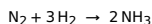
$$\mu_{NH_3} = \mu_{NH_3}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{2\xi}{4-2\xi} \right)$$



Příklad - stechiometrická směs

13/29
AB14

Uvažujte reakci syntézy amoniaku



Určete klíčovou složku pro 25 mol. % N₂ a 75 mol. % H₂ ve vstupní směsi a vyjádřete bilanci pomocí stupně přeměny.

i	$n_{i,0}$	$n_i(\xi)$	výpočty	$n_{i,0}(\alpha)$
N ₂	0.25	0.25 - ξ	$n_{N_2} = 0$ pro $\xi = 0.25$	0.25(1-α)
H ₂	0.75	0.75 - 3ξ	$n_{H_2} = 0$ pro $\xi = 0.25$	0.75(1-α)
NH ₃	0	2ξ	$\Rightarrow \xi_{\min} = 0$	0.5α
celkem	1	1 - 2ξ		1 - 0.5α

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

● Směs je stechiometrická, klíčovou složkou je kterýkoliv reaktant

Rovnovážná konstanta a podmínka rovnováhy

18/29
AB14

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

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

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 (→)
menší K: více reaktantů (←)

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, μ_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)

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
- 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

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	→	exergonická
= 0		isoergonická
> 0	←	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.)

Výpočet rovnováhy v plynné fázi

20/29
AB14

Vypočtete rovnovážné složení reakce $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 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
N ₂	1	1 - ξ
H ₂	3	3 - 3ξ
NH ₃	0	2ξ
celkem	4	4 - 2ξ

aproximace: plyny jsou ideální

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3 a_{N_2}} = \frac{\left(\frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{2\xi}{4-2\xi}\right)^2}{\left(\frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{3-3\xi}{4-2\xi}\right)^3 \left(\frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{1-\xi}{4-2\xi}\right)}$$

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

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

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

$$x_{N_2} = \frac{1-\xi}{4-2\xi} = 0.142, \quad x_{H_2} = \frac{3-3\xi}{4-2\xi} = 0.426, \quad x_{NH_3} = \frac{2\xi}{4-2\xi} = 0.432$$

$$\text{kontrola: } x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 0.142 + 0.426 + 0.432 = 1$$

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: (La Chatelier, Braun) Wikipedia

Le Chatelierův–Braunův princip:

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

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

Příklad – K pro syntézu amoniaku II

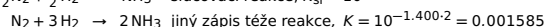
mz <http://old.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/tab/logksi.html> 26/29
AB14

Pohodlnější jsou **logaritmy slučovacíh rovnovážných konstant**

= až na faktor standardní slučovací Gibbsova energie

$$\Delta_{s1} G_m^\circ = -RT \ln 10 \log K_{s1}$$

Tak pro NH_3 najdeme: $\log K_{s1} = -1.400$ pro $p^{\text{st}} = 1 \text{ atm}$



Pro složitější reakci bychom postupovali jako u entalpie podle Hessova zákona

Převod na jiný standardní tlak:

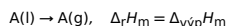
$$K_1 = \left(\frac{p}{p_1^{\text{st}}}\right)^{\nu^{(g)}} \quad (\text{ostatní členy}), \text{ kde } \nu^{(g)} = \sum_{i=\text{plyn}} \nu_i = -2$$

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

Souvislost s Clausiovou–Clapeyronovou rovnicí

22/29
AB14

Uvažujme „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

aktivita čistě složky = 1

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

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

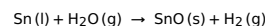
Směr reakce

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.

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

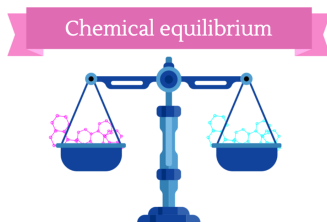
$$\frac{\Delta_r G_m}{RT} = -\ln K + \ln \frac{0.35}{0.65} = 0.213 > 0 \quad \leftarrow = \text{redukce}$$

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://yarahemowarrior.weebly.com>

Vliv tlaku na rovnováhu v plynné fázi

plot/NH3.sh 28/29
AB14

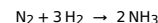
$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^k \left(y_i \frac{p}{p^{\text{st}}} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^{\text{st}}} \right)^{\nu^{(g)}} \prod_{i=1}^k y_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^{\text{st}} n^{(g)}} \right)^{\nu^{(g)}} \prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i}$$

kde

$$n^{(g)} = \sum_{i=1}^k n_i \quad (\text{z bilance}), \quad \nu^{(g)} = \sum_{i=1}^k \nu_i, \quad y_i = \frac{n_i}{n^{(g)}}$$

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

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

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

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{s1} H_{mi}^\circ - T \sum_{i=1}^k \nu_i S_{mi}^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{s1} G_{mi}^\circ$$

Základní tabulkové údaje:

● slučovací entalpie $\Delta_{s1} H_m^\circ(T)$ nebo $\Delta_{s1} H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ a $C_{pm}(T)$

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

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

Alternativní údaje:

● slučovací Gibbsovy energie $\Delta_{s1} G_m^\circ(T)$ nebo $\Delta_{s1} G_m^\circ(298.15 \text{ K})$ a $\Delta_{s1} H_m^\circ(T)$

● $\ln K_{s1} = -\Delta_{s1} G_m^\circ / RT$ nebo $\log_{10} K_{s1}$

● $\Delta_{s1} H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ a $-\frac{G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15 \text{ K})}{T}$

anglicky $\Delta_{s1} = \Delta_f$
(f = formation)

Vliv inertu na rovnováhu v plynné fázi

29/29
AB14

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

$$n^{(g)} = n_{\text{inert}} + \sum_{i=1}^k n_i \quad \text{vzroste po přidání inertu}$$

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

$\nu^{(g)}$ po přidání inertu se rovnováha posune	
< 0	←
0	zůstane nezměněna*
> 0	→

* platí přesně jen pro ideální chování

Přídavek inertu je ekvivalentní zředění směsi, tedy snížení tlaku

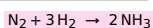
Příklad – výpočet K pro syntézu amoniaku

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

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

plyn	$S_m^\circ(T)$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$-\left[G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15 \text{ K})/T\right]$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_{s1} H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ [kJ mol ⁻¹]
NH ₃	220.6	200.3	12.19	-45.89806
N ₂	212.2	197.4	8.89	0
H ₂	151.1	136.4	8.81	0

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



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

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

Pomocí entalpie a entropie:

[J mol⁻¹ K⁻¹]

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

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