

0. zákon

1. zákon

Opakování je matka moudrosti.
Zapomínání je otec moudrosti.

id. plyn: $pV = nRT$

$\rightarrow pV^{\kappa} = \text{konst (id., ad.)}$

id. plyn: $U = U(T)$

Carnotův cyklus

$\oint \frac{dQ}{T} = 0$

2. zákon

$\Delta_r G, K, \dots$

$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

$\exists S, dS = \frac{dQ}{T}$

3. zákon

Vnitřní energie

↓ fundamentální rovnice ↓

$$U(S, V)$$

$$1. \text{ zákon: } dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = TdS - p dV$$

koná se jen
objemová práce

Entalpie

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

Helmholtzova energie (Helmholtzova funkce, volná energie)

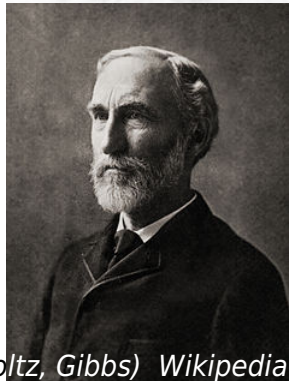
$$F(T, V) = U - TS = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) S \Rightarrow dF = -SdT - p dV$$

pozn: často se značí A

Gibbsova energie (Gibbsova funkce, volná energie/entalpie)

$$G(T, p) = H - TS = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) S \Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

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



Helmholtzova energie

$$F = U - TS$$

$$dU = TdS + \delta W$$

$$dF = -SdT + \delta W \quad \Rightarrow \quad dF = \delta W \quad [T]$$

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

$$G = H - TS$$

$$\delta W = -p dV + \delta W_{\text{jiná než objemová}}$$

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \delta W_{\text{jiná než objemová}} \\ &= \delta W_{\text{jiná než objemová}} \quad [T, p] \end{aligned}$$

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

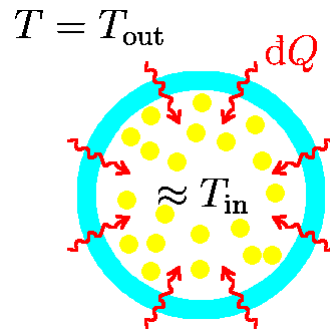
„Za konstantního tlaku“ = „ve styku s barostatem tak, že objemová práce se provádí vratně“

ohřívání:

$$dQ > 0$$

$$T > T_{in}$$

$$\Rightarrow dS \approx \frac{dQ}{T_{in}} > \frac{dQ}{T}$$

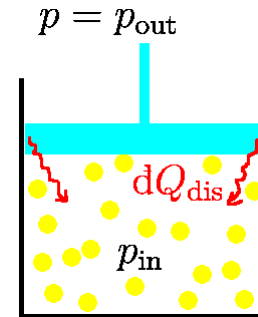


ochlazování:

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

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

disipace energie na teplo třením:



uvažujeme jen
objemovou práci

$$dW = p_{in}(-dV) + dQ_{dis}$$

vždy $dQ_{dis} > 0$ (ztráta)

$$dS \approx \frac{dQ_{dis}}{T} > 0$$

$$dU = dQ + dW < TdS - p dV \text{ (nevr.)} \quad \longrightarrow \quad dG < -SdT + Vdp \text{ (nevr.)}$$

$$dU < 0 \text{ } ([S, V], \text{ nevr.}) \quad \longrightarrow \quad dG < 0 \text{ } ([T, p], \text{ nevr.})$$



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

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

Energie vs. entropie

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

- **nízká teplota** \Rightarrow vliv **energie** (entalpie) je větší než entropie
- **vysoká teplota** \Rightarrow vliv **entropie** je větší než energie (entalpie)

Příklad:

- Za nízké teploty látka krystalizuje – nízká (záporná) energie, nízká entropie
- Kapalina má vyšší energii i entropii
- V bodě tání $[T, p]$:

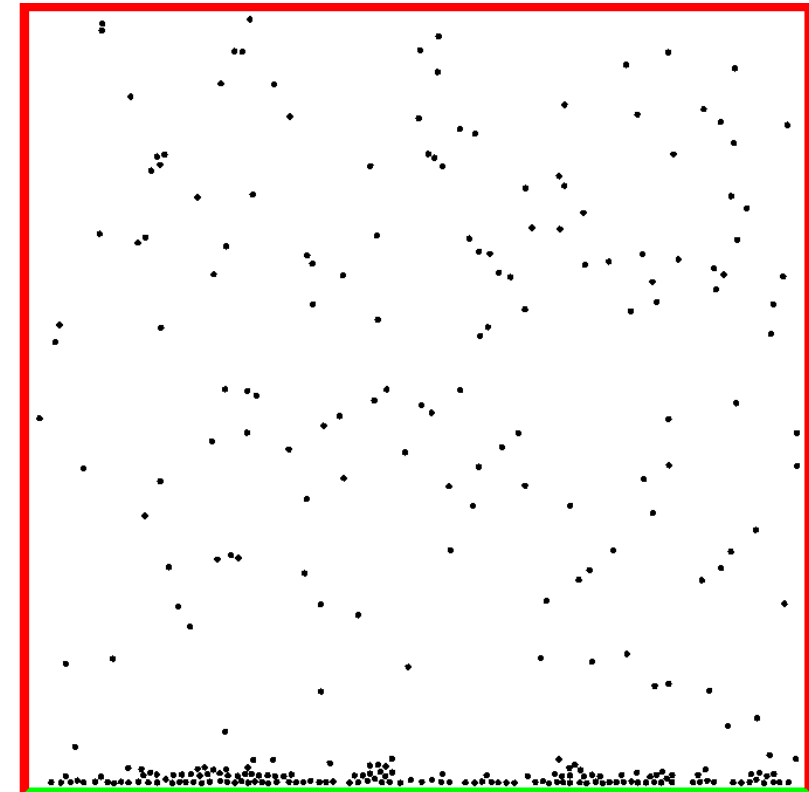
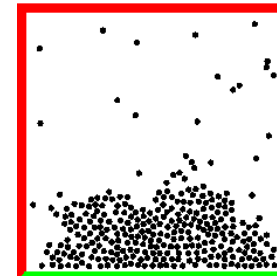
$$\Delta_{\text{tání}} S = S^{(l)} - S^{(s)} \stackrel{\text{vrat.}}{=} \frac{Q_{\text{tání}}}{T} = \frac{\Delta_{\text{tání}} H}{T}$$

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.



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 složky ve směsi ideálních plynů:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p x_i}{p^{\text{st}}} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$$

Chemický potenciál:

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

$$\mu_i^\circ = \bar{G}_{mi}^\circ$$

Příklad. Kolik energie je minimálně potřeba na

a) rozdělení 1 m^3 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^3 kyslíku ze vzduchu – použijeme $RT \ln \frac{p x_{\text{O}_2}}{p^{\text{st}}}$

$$V_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i V_{mi}^{\bullet}$$

$$H_m^{\text{id. směs}}(p, T) = \sum_{i=1}^k x_i H_{mi}^{\bullet}$$

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

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

$$\sum_{i=1}^k x_i \mu_i = \sum_{i=1}^k x_i [\mu_i^{\bullet} + RT \ln x_i]$$

↓

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + RT \ln x_i$$

Příklad. Kolik energie je minimálně potřeba k získání 1 m³ sladké vody z mořské vody (3.5 hm.% NaCl, 300 K)? – použijeme $RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}}$

Definice aktivity vzhledem ke standardnímu stavu, $\ominus = \circ \cdot [c] [x] [m]$

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i$$

a_i je bezrozměrné

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

● plyny: $\circ =$ čistá látka ve stavu ideálního plynu za teploty systému a standardního tlaku p^{st}

$$a_i = \frac{f_i}{p^{\text{st}}} = \frac{p_i \varphi_i}{p^{\text{st}}} = \frac{y_i p \varphi_i}{p^{\text{st}}}$$

$\varphi_i = 1$ pro ideální plyn

● směsi kapalin, tuhé roztoky: $\bullet =$ čistá kondenzovaná látka za teploty a tlaku systému

$$a_i = x_i \gamma_i$$

$\gamma_i = 1$ pro ideální směs

● zředěné roztoky: $[c] =$ std. stav nekonečného zředění vzhledem k c^{st}

$1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ M}$
 10^{-7} M pro H^+ biochem.

$$a_i = \frac{c_i \gamma_i}{c^{\text{st}}}$$

$\gamma_i = 1$ v nekonečném zředění

Obecný zápis reakce:

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

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

Bilance v látkovém množství:

na začátku
↙

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$



$$0 = -2 \text{H}_2 - \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

$$\nu_{\text{H}_2} = -2, \nu_{\text{O}_2} = -1, \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$$

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 mol dm^{-3}

Uvažujte reakci syntézy amoniaku (Haberův–Boschův proces)



Určete složení rovnovážné směsi, jestliže ve vstupní směsi je 40 mol. % N_2 a 60 mol. % H_2 a v rovnovážné směsi bylo stanoveno 12 mol. % H_2 .

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

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

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

$$x_{\text{N}_2} = \frac{0.4 - \xi}{1 - 2\xi} = \frac{0.4 - 0.1739}{1 - 2 \cdot 0.1739} = 0.347$$

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{2\xi}{1 - 2\xi} = \frac{2 \cdot 0.1739}{1 - 2 \cdot 0.1739} = 0.533$$

$$x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} = 0.533 + 0.347 + 0.12 = 1 \text{ (kontrola)}$$

i	$n_{i,0}$	n_i
N_2	0.4	$0.4 - \xi$
H_2	0.6	$0.6 - 3\xi$
NH_3	0	2ξ
celkem	1	$1 - 2\xi$

Výsledek:
12 mol. % H_2
35 mol. % N_2
53 mol. % NH_3

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*):[†]

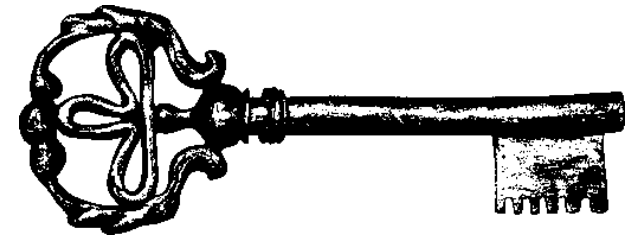
$$n_1 = n_{1,0} + \nu_1 \xi$$

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

$$\nu_1 < 0$$

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 zde chyba

†ve videopřednášce je uprostřed vzorce špatně znaménko

Uvažujte reakci syntézy amoniaku



Určete klíčovou složku pro 40 mol. % N_2 a 60 mol. % H_2 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	$0.4 - \xi$	$n_{\text{N}_2} = 0$ pro $\xi = 0.4$	$0.4 - 0.2\alpha$
H_2	0.6	$0.6 - 3\xi$	$n_{\text{H}_2} = 0$ pro $\xi = 0.2 = \xi_{\max}$	$0.6 - 0.6\alpha = 0.6(1 - \alpha)$
NH_3	0*	2ξ	$\Rightarrow \xi_{\min} = 0$	0.4α
celkem	1	$1 - 2\xi$		$1 - 0.4\alpha$

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

● Klíčovou složkou je H_2

* zde je ve videopřednášce omylem 0.6

Uvažujte reakci syntézy amoniaku



Určete klíčovou složku pro 25 mol. % N_2 a 75 mol. % H_2 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	$0.25 - \xi$	$n_{\text{N}_2} = 0$ pro $\xi = 0.25$ $n_{\text{H}_2} = 0$ pro $\xi = 0.25$ $\Rightarrow \xi_{\min} = 0$	$0.25(1 - \alpha)$ $0.75(1 - \alpha)$
H_2	0.75	$0.75 - 3\xi$		
NH_3	0	2ξ		0.5α
celkem	1	$1 - 2\xi$		$1 - 0.5\alpha$

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

● Směs je stechiometrická, klíčovou složkou je kterýkoliv reaktant

Pro $[T, p]$ hledáme minimum funkce

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

\swarrow $\overline{=0}$

kde (jedna reakce)

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

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

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

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

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

Souvislost: spočteme přímo derivaci G (pozor, μ_i závisí na složení):

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

\swarrow $\overline{= 0 \text{ (Gibbs–Duhem)}}$

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

(Ve skutečnosti jsme takto Gibbsovu–Duhemovu rovnici odvodili)

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	\longrightarrow	exergonická
$= 0$	rovnováha	isoergonická
> 0	\longleftarrow	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 $G(\xi)$



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

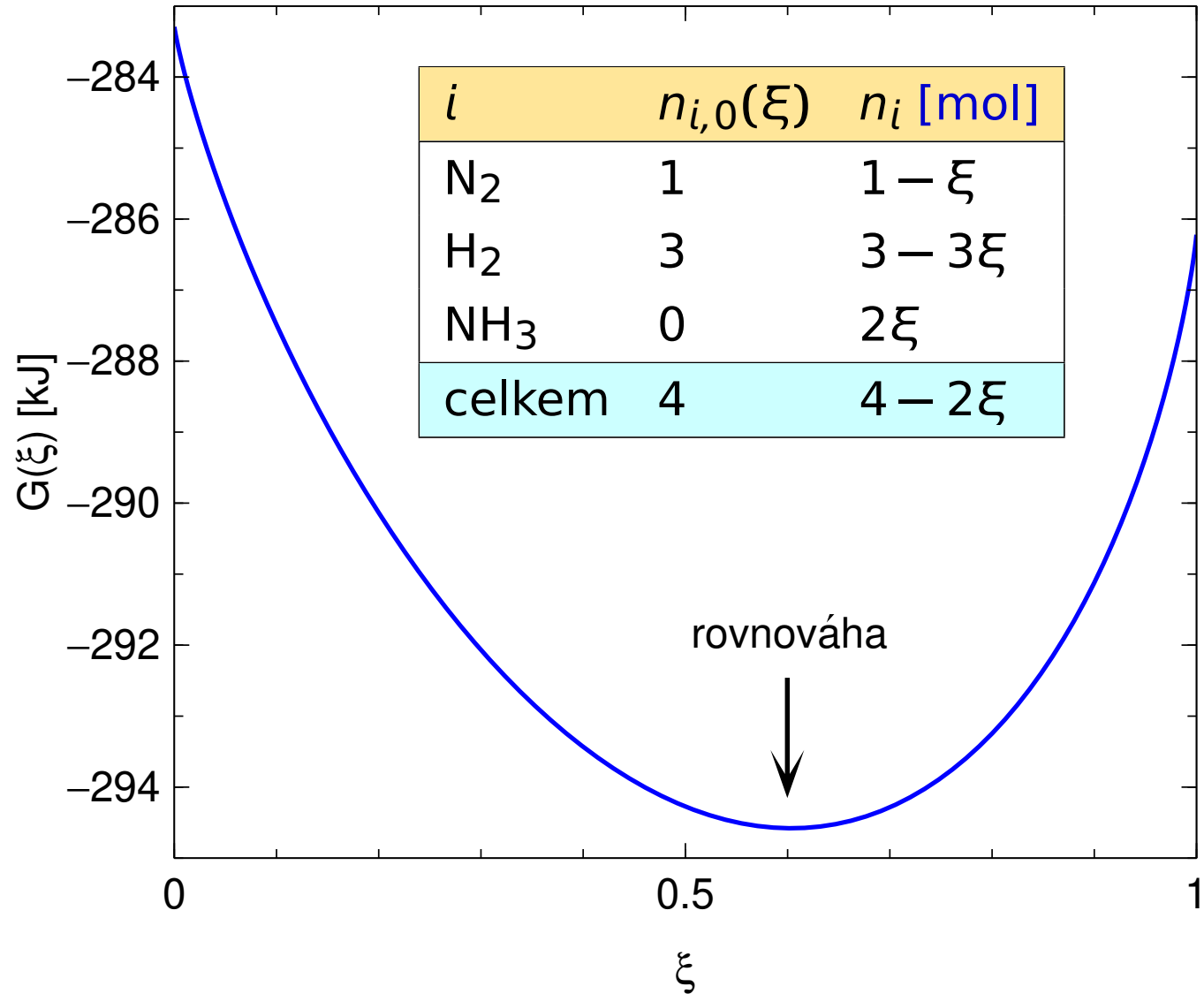
$$\begin{aligned} G(\xi) &= n_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} \\ &= 2\xi \mu_{\text{NH}_3} + (3 - 3\xi) \mu_{\text{H}_2} + (1 - \xi) \mu_{\text{N}_2} \end{aligned}$$

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

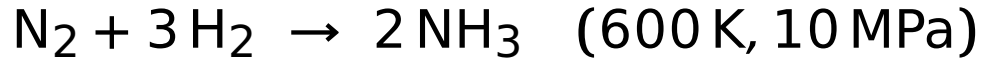
$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} \right)$$

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

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



- 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.



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

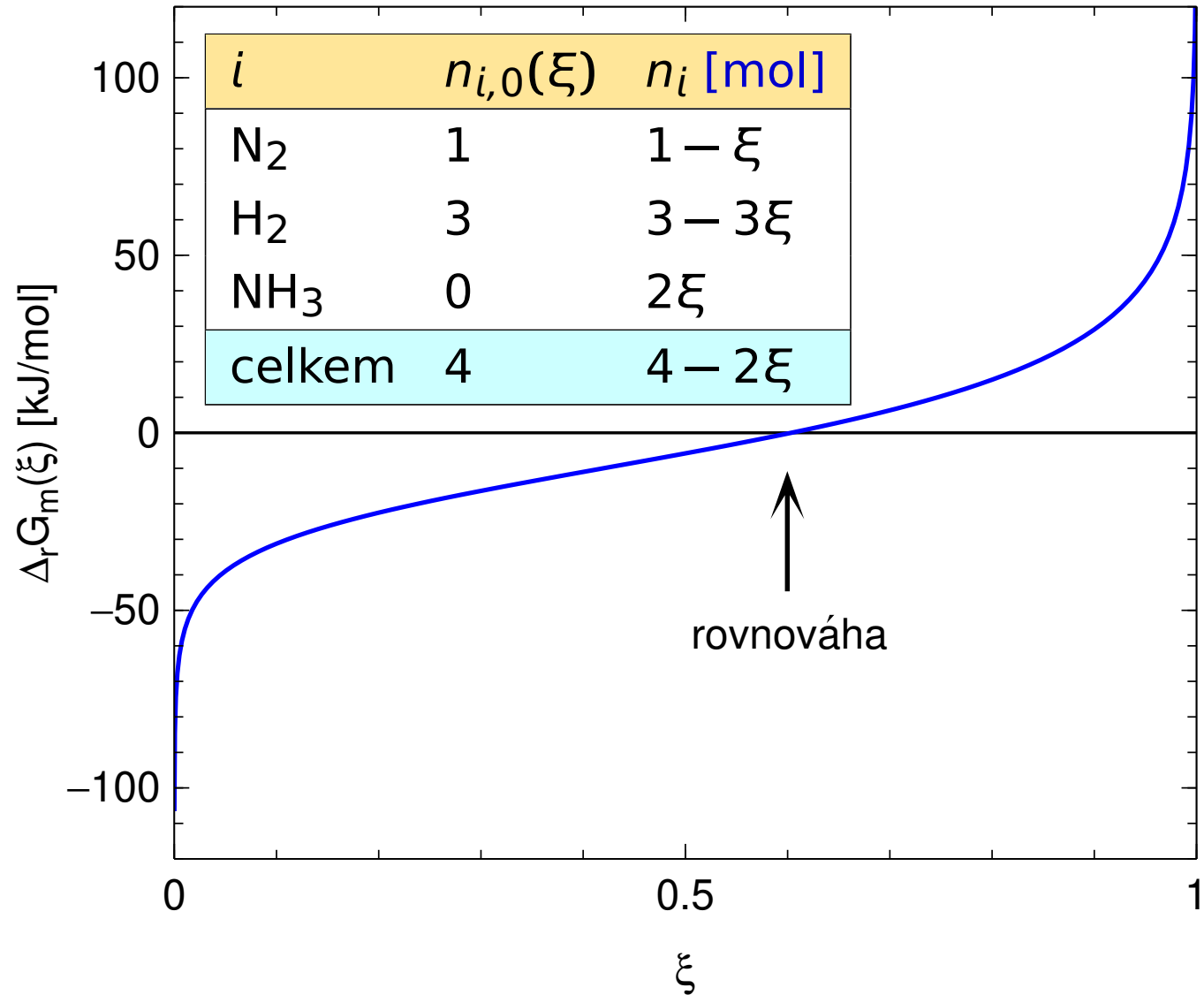
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(\xi) &= \nu_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + \nu_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} \\ &= 2\mu_{\text{NH}_3} - 3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2} \end{aligned}$$

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

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

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

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



$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (\mu_i^\ominus \equiv G_{mi}^\ominus) \\ \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i &= \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus + \sum_{i=1}^k \nu_i RT \ln a_i \\ \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad \text{v rovnováze} = 0\end{aligned}$$

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

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

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

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

To se podezřele podobá Boltzmannově pravděpodobnosti

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

větší K : více produktů (→)
menší K : více reaktantů (←)

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

Pozor, existují i jiné definice/zvyklosti.

Rovnovážná konstanta závisí na

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

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
N_2	1	$1 - \xi$
H_2	3	$3 - 3\xi$
NH_3	0	2ξ
celkem	4	$4 - 2\xi$

aproximace: plyny jsou ideální

$$a_{\text{N}_2} = \frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi}$$

$$a_{\text{H}_2} = \frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi}$$

$$a_{\text{NH}_3} = \frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{2\xi}{4 - 2\xi}$$

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

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

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

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

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

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

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

⇒ (van 't Hoff)

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

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

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.)



Uvažujme „reakci“



Zjednodušující předpoklady:

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

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

Pak podmínka rovnováhy je

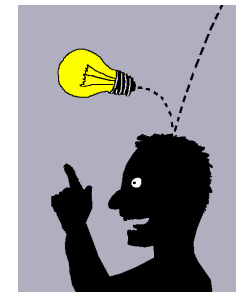
aktivita čisté složky = 1

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

Van't Hoff:

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

= Clausius–Clapeyron



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

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

Chemical equilibrium



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

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

Základní tabulkové údaje:

- slučovací entalpie $\Delta_{sl} H_m^\ominus(T)$ nebo $\Delta_{sl} H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ a $C_{pm}(T)$
- absolutní entropie $S^\ominus(T)$ nebo $S^\ominus(298.15 \text{ K})$ a $C_{pm}(T)$
- příp. ještě entalpie fázových přeměn $\Delta_{fáz} H_m^\ominus$

Alternativní údaje:

- slučovací Gibbsovy energie $\Delta_{sl} G_m^\ominus(T)$ nebo $\Delta_{sl} G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ a $\Delta_{sl} H_m^\ominus(T)$
- $\ln K_{sl} = -\Delta_{sl} G_m^\ominus / RT$ nebo $\log_{10} K_{sl}$
- $\Delta_{sl} H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ a $-\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{T}$

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

kde se sčítá přes slučovací reakci složky i

$$\Delta_{sl} G_{m,prvek} = 0$$

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

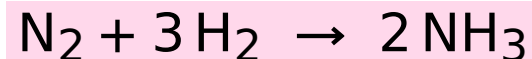
anglicky $\Delta_{sl} = \Delta_f$
(f = formation)

Příklad – výpočet K pro syntézu amoniaku

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

plyn	$S^\circ(T)$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$-[G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15 \text{ K})]/T$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	$H_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_{sl}H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ [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 $-[G_m^\circ(T) - H_m^\circ(298.15 \text{ K})]/T$:



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

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

Pomocí entalpie a entropie:

[J mol⁻¹ K⁻¹]

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

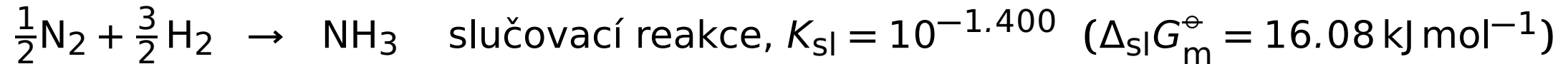
$$K = \exp(-53.073/8.31446) = \underline{0.001690}$$

Příklad – K pro syntézu amoniaku II

Pohodlnější jsou **logaritmy slučovacích rovnovážných konstant**
= až na faktor standardní slučovací Gibbsova energie

$$\Delta_{\text{sl}}G_{\text{m}}^{\ominus} = -RT \ln 10 \log K_{\text{sl}}$$

Tak pro NH_3 ($T = 600 \text{ K}$, $p^{\text{st}} = 1 \text{ atm}$) najdeme: $\log K_{\text{sl}} = -1.400$



Pro složitější reakci bychom postupovali jako u entalpie podle Hessova zákona

Převod na jiný standardní tlak:

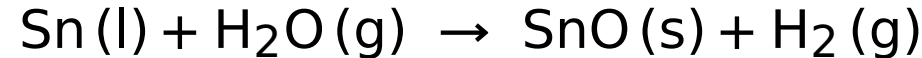
$$K_1 = \left(\frac{p}{p_1^{\text{st}}} \right)^{\nu^{(\text{g})}} \quad (\text{ostatní členy}), \quad \text{kde } \nu^{(\text{g})} = \sum_{i=\text{plyn}} \nu_i = -2$$

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

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

$\Delta_r G_m$	směr reakce	název reakce
< 0	\longrightarrow	exergonická
$= 0$	rovnováha	isoergonická
> 0	\longleftarrow	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.

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

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

Vliv tlaku na rovnováhu v plynné fázi

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

kde

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

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

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	\longrightarrow
0	zůstane nezměněna*
> 0	\longleftarrow

* platí přesně jen pro ideální chování

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

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

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

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

Přídavek inertu je ekvivalentní zředění směsi, tedy snížení tlaku

* platí přesně jen pro ideální chování