

Funkce dvou proměnných I

[zxyfycy.sh] 1/26
μ03

$$z = z(x, y) \text{ nebo } f(x, y, z) = 0 \text{ nebo } x = x(y, z) \dots$$

Zápis tečné roviny (diferenciální forma):

$$z(x + dx, y + dy) = z(x, y) + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

neboli

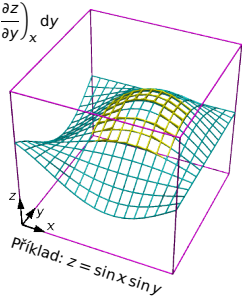
$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\Delta z = z_2 - z_1 = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1)$$

$$= \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dz \text{ (nezávisí na cestě)} \Rightarrow \oint dz = 0$$

jinými matematickými slovy:

$$\vec{\nabla} z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}\right) = \text{gradient potenciálu } z$$



Druhý zákon termodynamiky – matematická formulace

6/26
μ03

$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} = 0 \text{ „}\Rightarrow\text{“ } \oint \frac{dQ}{T} = 0 \text{ (vratné cyklické děje)}$$

$$\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} < 0 \text{ „}\Rightarrow\text{“ } \oint \frac{dQ}{T} < 0 \text{ (nevrátne cyklické děje)}$$

$\Rightarrow 1/T$ je integrační faktor a platí:

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ (vratný děj)} \quad dS > \frac{dQ}{T} \text{ (nevrátý děj)}$$

kde S je nový potenciál (termodynamická funkce) zvaná **entropie**

Adiabatický děj: $dS = 0$ (vratný), $dS > 0$ (nevrátý)

Funkce dvou proměnných II

[show/peano.sh] 2/26
μ03

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

Pro „normální“ funkce¹ platí (Schwartzova věta):

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \equiv \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

! Jarník:
 $\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \equiv \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$

Opačný postup:

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

$z(x, y)$ existuje (tj. dz je úplným diferenciálem) právě když

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

¹musí mít spojitě druhé derivace, protipříklad: $z = xy(x^2 - y^2)/(x^2 + y^2)$

Statistická interpretace entropie

7/26
μ03

- Entropie je mírou neuspořádanosti (počtu možností, jak realizovat stav)
- Nevrátne děje v izolovaném systému: $dS > 0$ (entropie roste), což **definiuje směr toku času**, protože mikroskopické přírodní zákony jsou invariantní vzhledem inverzi času (přesněji vč. záměny částice/antičástice a zrcadlení, CPT teorém)



Funkce dvou proměnných III

[zxyfycy.sh] 3/26
μ03

Pokud

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

pak píšeme

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

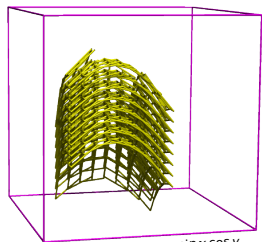
a

$$\int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dz$$

závisí na cestě, neboli

$$\oint dz \neq 0$$

Příklad: $dz = \frac{\cos x \sin y}{y} dx + \frac{\sin x \cos y}{x} dy$



$$\int_{x_1}^{x_2} M(x, y_1) dx + \int_{y_1}^{y_2} N(x_2, y) dy \neq \int_{y_1}^{y_2} M(x_1, y) dy + \int_{x_1}^{x_2} N(x, y_2) dx$$

Ještě druhý zákon

[pic/entropy.sh] 8/26
μ03

Uvažujeme **vratné** adiabatické děje ($dQ = 0$)

Ve vhodných proměnných (třeba T, V, p)

se systém pohybuje po (nad)ploše

Přidání tepla vede ke změně nadplochy \uparrow , ubrání \downarrow

Disipace energie (**nevrátý** proces práce \rightarrow teplo)

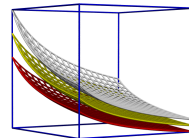
vede ke změně nadplochy \uparrow , nikdy \downarrow

Plochy jsou plochami konstantní entropie

Entropie vzrůstá \uparrow ve směru přidání tepla či disipace

Carathéodory: V každém okolí stavu systému existují stavy adiabaticky nedosažitelné.

Matematický důsledek. Pro jakoukoliv empirickou teplotu t a jakoukoliv látku popsanou termickou ($p = p(V, t)$) a kalorickou ($U = U(V, t)$) stavovou rovnicí existuje funkce $\beta(t)$ taková, že βdQ je úplný diferenciál; pak $T = 1/\beta$ a $dS = \beta dQ$ jsou až na multiplikativní konstantu stejné.



credit: Wikipedia

Funkce dvou proměnných IV

+ 4/26
μ03

Jestliže

$$\oint dz(x, y) \neq 0$$

pak (za určitých podmínek) existuje funkce **integrační faktor** $t(x, y)$ takový, že

$$\oint t(x, y) dz(x, y) = 0$$

V termodynamice x = empirická teplota, $y = V$ nebo p

Příklad. Vratný izotermický děj pro ideální plyn, $Q \neq Q(T, V)$, $t = 1/T$:

$$dQ = -dW = 0 dT + \frac{nRT}{V} dV$$

$$t dQ = 0 dT + \frac{nRT}{V} \frac{1}{T} dV$$

$$\left(\frac{\partial 0}{\partial V}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial 0}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \frac{nR}{V}}{\partial T}\right)_V$$

Další termodynamické potenciály (funkce)

9/26
μ03

Vnitřní energie

$$U(S, V)$$

$$dU = TdS - p dV$$

Entalpie

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

Helmholtzova (volná) energie. volná energie [fyz.]

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

často se značí A

Gibbsova (volná) energie, volná energie [chem.], volná entalpie [fyz.]

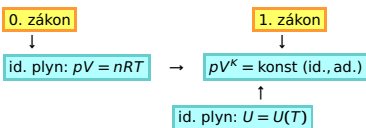
$$G(T, p) = H - TS = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \Rightarrow dG = -SdT + V dp$$

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

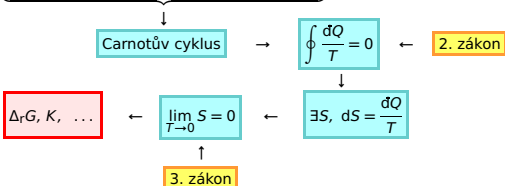
(Gibbsovy (fundamentální) rovnice
koná se jen objemová práce
přirozené proměnné jsou červeně)

Klasická termodynamika (aneb přehled FCH I)

5/26
μ03



Opakování je matka moudrosti.
Zapomínání je otec moudrosti.



Poznámky

+ 10/26
μ03

Vnitřní energie je „přirozeně“ funkce objemu: $U = U(V)$, $dU = dQ - p dV$

Entalpie je „přirozeně“ funkce tlaku: $H = H(p)$, $dH = dQ + V dp$

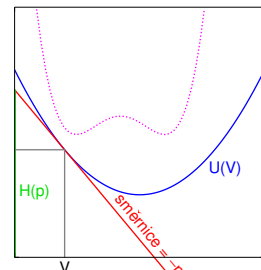
Podstatou přechodu $U \rightarrow H$ je **změna nezávisle proměnné** $V \rightarrow p$

- funkce U musí být konvexní (nebo konkávní), jinak $H(p)$ nebude funkce (bude mít několik hodnot pro stejnou p)
- pak lze obdobně přejít zpět z $H(p) \rightarrow U(V)$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad H = U + pV = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad U = H - pV = H - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S p$$

- nazývá se to Legendreova transformace



Výpočet G

11/26
μ03

Příklad – jeden fázový přechod. $G = H - TS$

$$H(T_2, p) = H(T_1, p) + \int_{T_1}^{T_{fp}} C_p dT + \Delta_{fp}H + \int_{T_{fp}}^{T_2} C_p dT$$

$$S(T_2, p) = S(T_1, p) + \int_{T_1}^{T_{fp}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta_{fp}H}{T_{fp}} + \int_{T_{fp}}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

nízké T: $S(T_1, p) = \int_0^{15K} \frac{\text{const} T^{-3}}{T} dT + \dots$

$$G(T, p_1) = G(T, p_2) + \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$H(T, p_2) = H(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$S(T, p_1) = S(T, p_2) - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Aktivita a chemický potenciál

16/26
μ03

Obecná definice:

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

pro látku i ve standardním stavu platí $a_i = 1$

Přehled standardních stavů:

$a_i^\circ = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \phi_i$	$p_i \rightarrow 0$
$a_i^* = x_i \gamma_i^*$	$x_i \rightarrow 1$
$a_i^{[x]} = x_i \gamma_i^{[x]}$	$x_i \rightarrow 0$
$a_i^{[c]} = \frac{c_i}{c^{\text{st}}} \gamma_i^{[c]}$	$c_i \rightarrow 0$
$a_i^{[m]} = \frac{m_i}{m^{\text{st}}} \gamma_i^{[m]}$	$m_i \rightarrow 0$

V dané limitě $\gamma_i^\circ = 1$ (resp. $\phi_i = 1$)

F, G a práce - vratné děje

12/26
μ03

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“

Jedna reakce a látková bilance

17/26
μ03

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:

na začátku

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

pak ξ = rozsah reakce a rozměr [ξ] = 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

Ne vratné děje a extenzivní podmínky rovnováhy

13/26
μ03

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:

uvažujeme jen objemovou práci

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

vždy $dQ_{\text{dis}} > 0$ (ztráta)

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

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

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

Chemická rovnováha – klíčová látka

18/26
μ03

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

Předpoklad: $\xi_{\text{min}} = 0$ čili $n_i = 0$ pro nějaký produkt

Klíčová látka (složka) j je ten reaktant, který první vymizí při průběhu reakce zleva doprava, tj. $n_j(\xi_{\text{max}}) = 0$. Nechť $j = 1$.

Stupeň přeměny (konverze/disociace; degree of conversion/dissociation):

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

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

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

Energie vs. entropie

14/26
μ03

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 energie (entalpie)

Příklad:

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

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

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

Rovnováha za konstantní teploty a tlaku a Gibbsova energie

19/26
μ03

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 $\xi \in [\xi_{\text{min}}, \xi_{\text{max}}]$ dále ukážeme, že v homogenní směsi nemůže minimum nastat na kraji intervalu

Z výrazu pro dG:

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

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)

Chemický potenciál

15/26
μ03

id. plyn/směs: složky se neovlivňují

$$G = H - TS \rightarrow \Delta_{\text{sm}}S_{\text{m}} = -R \sum_i x_i \ln x_i, \Delta_{\text{sm}}H_{\text{m}} = 0$$

$$\mu_i^{\text{id}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$$

Chemický potenciál μ_i složky i (vzhledem ke standardnímu stavu) = vratná práce potřebná k přenesení 1 mol látky (ze standardního stavu) do daného stavu = „schopnost vykonat tuto práci“ (vzhledem k návratu ke standardnímu stavu)

Příklad. Kolik energie je minimálně potřeba k získání 1 m³ sladké vody z mořské vody (3.5 hm.% NaCl, 300 K)?

Reakční Gibbsova energie

20/26
μ03

Pro jednu reakci

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

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

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

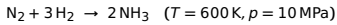
Znaménko $\Delta_r G_m$ pro dané T, p a složení reakční směsi určuje **směr reakce**:

$\Delta_r G_m < 0$	\rightarrow	exergonická
$\Delta_r G_m = 0$	\leftrightarrow	isergonická
$\Delta_r G_m > 0$	\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] 21/26
μ03



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

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

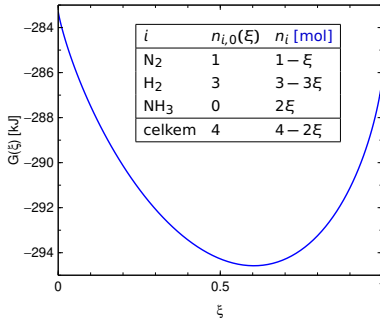
aproximace: plyny jsou ideální ($\varphi_i = 1$)

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

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

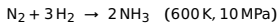
$$\mu_{\text{NH}_3} = \mu_{\text{NH}_3}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{2\xi}{4-2\xi} \right)$$

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



Příklad $\Delta_r G_m(\xi)$

22/26
μ03



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

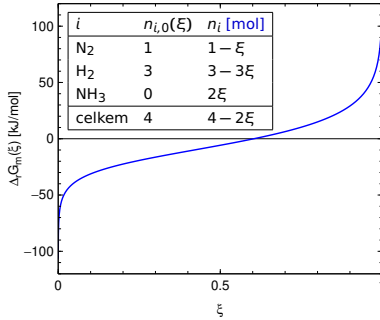
$$\Delta_r G_m(\xi) = \nu_{\text{NH}_3}\mu_{\text{NH}_3} + \nu_{\text{H}_2}\mu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{N}_2}\mu_{\text{N}_2} \\ = 2\mu_{\text{NH}_3} - 3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2}$$

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

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

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

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



Rovnovážná konstanta a podmínka rovnováhy

23/26
μ03

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

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

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 (←)

Rovnovážná konstanta

24/26
μ03

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

Pozor, existují i jiné definice/zvyklosti.

Rovnovážná konstanta závisí na

- zvolených standardních stavů
- 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
- součástí mixu veličin k vytvoření úplného termodynamického popisu

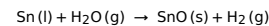
Směr reakce

25/26
μ03

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

$\Delta_r G_m$	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.

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

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

Závislost K na teplotě

26/26
μ03

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

⇒ (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	→

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.)



credit: (La Chatelier, Braun) wikipedia