

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

Zápis tečné roviny (diferenciální forma):

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

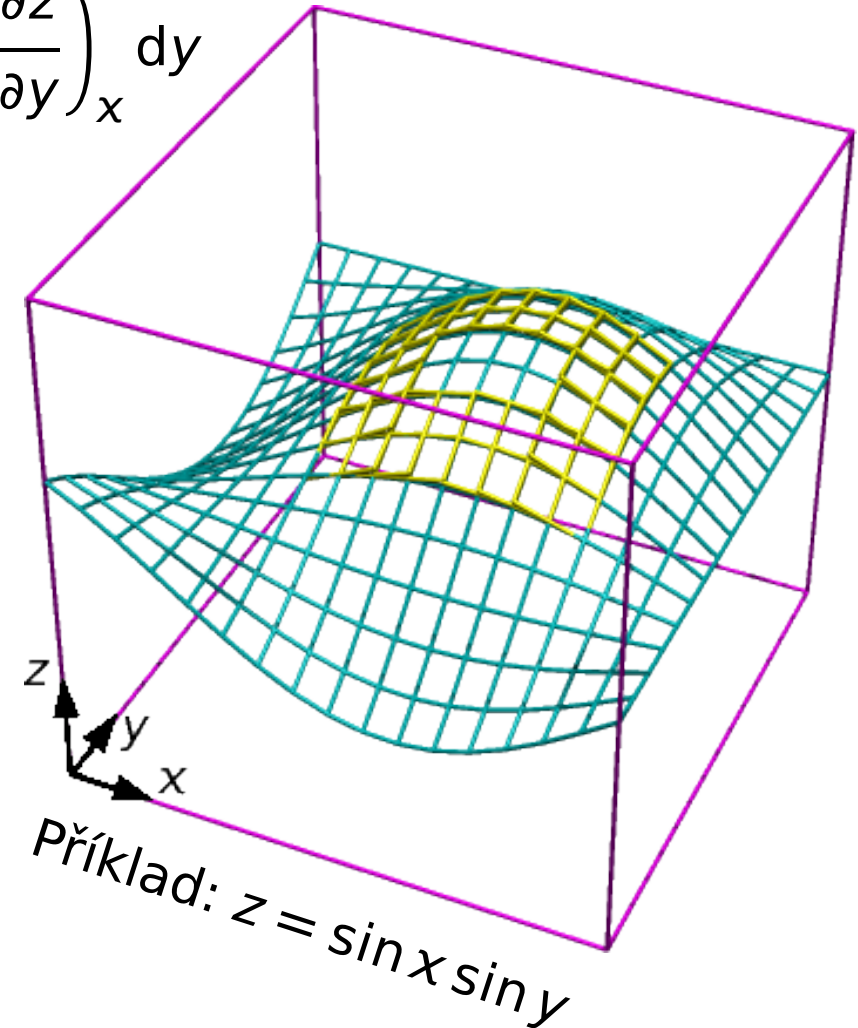
neboli

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

$$\begin{aligned} \Delta z &= z_2 - z_1 = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1) \\ &= \int_{(x_1, y_1)}^{(x_2, y_2)} dz \text{ (nezávisí na cestě)} \Rightarrow \oint dz = 0 \end{aligned}$$

jinými matematickými slovy:

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



Funkce dvou proměnných II

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

Pro „normální“ funkce* 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

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

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

Funkce dvou proměnných III

Pokud

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

pak píšeme

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

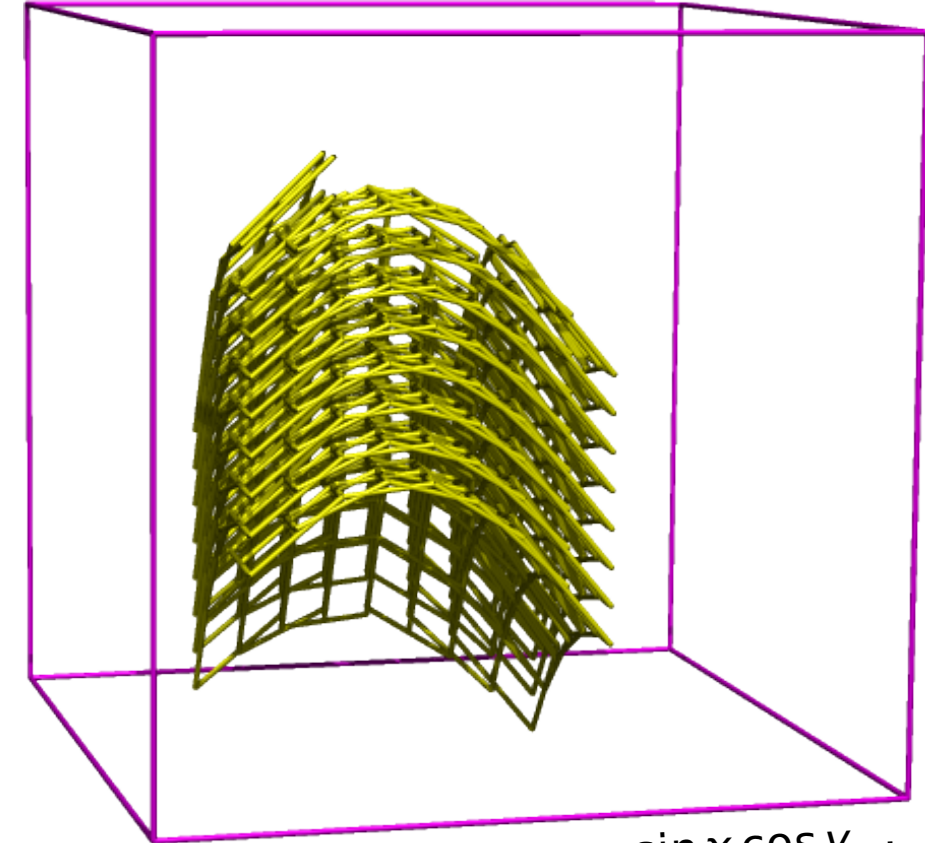
a

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

závisí na cestě, neboli

$$\oint dz \neq 0$$

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



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

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, $Q \neq Q(T, V)$, $t = 1/T$:

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

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

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

$$\left(\frac{\partial 0}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \frac{nRT}{V} \frac{1}{T}}{\partial T}\right)_V$$

0. zákon



id. plyn: $pV = nRT$



1. zákon



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



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

Opakování je matka moudrosti.
Zapomínání je otec moudrosti.



Carnotův cyklus



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



2. zákon



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



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



$\Delta_r G, K, \dots$



3. zákon

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

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

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

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

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

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

- Entropie je mírou neuspořádanosti (počtu možností, jak realizovat stav)
- Nevratné 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)



Uvažujme **vrátané** 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

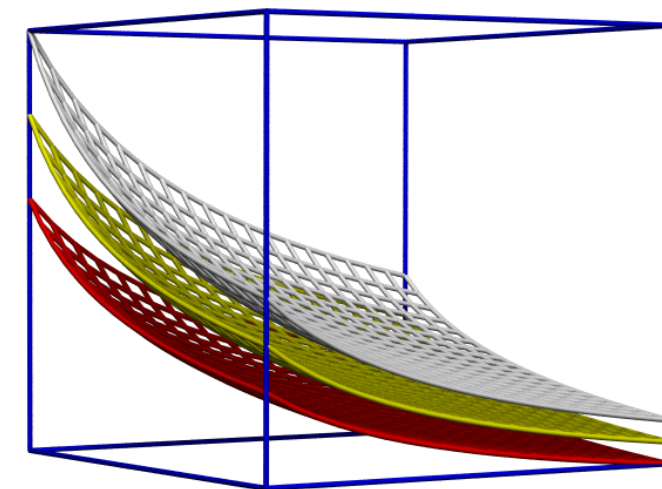
Disipace energie (**nevratný** proces práce \rightarrow teplo)
vede ke změně nadplochy \uparrow , nikdy \downarrow

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.



Vnitřní energie

$$U(S, V)$$

$$dU = TdS - p dV$$

Entalpie

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

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

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

často se značí A

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

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

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

(Gibbsovy) (fundamentální) rovnice

koná se jen objemová práce

přirozené proměnné jsou červeně

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

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

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

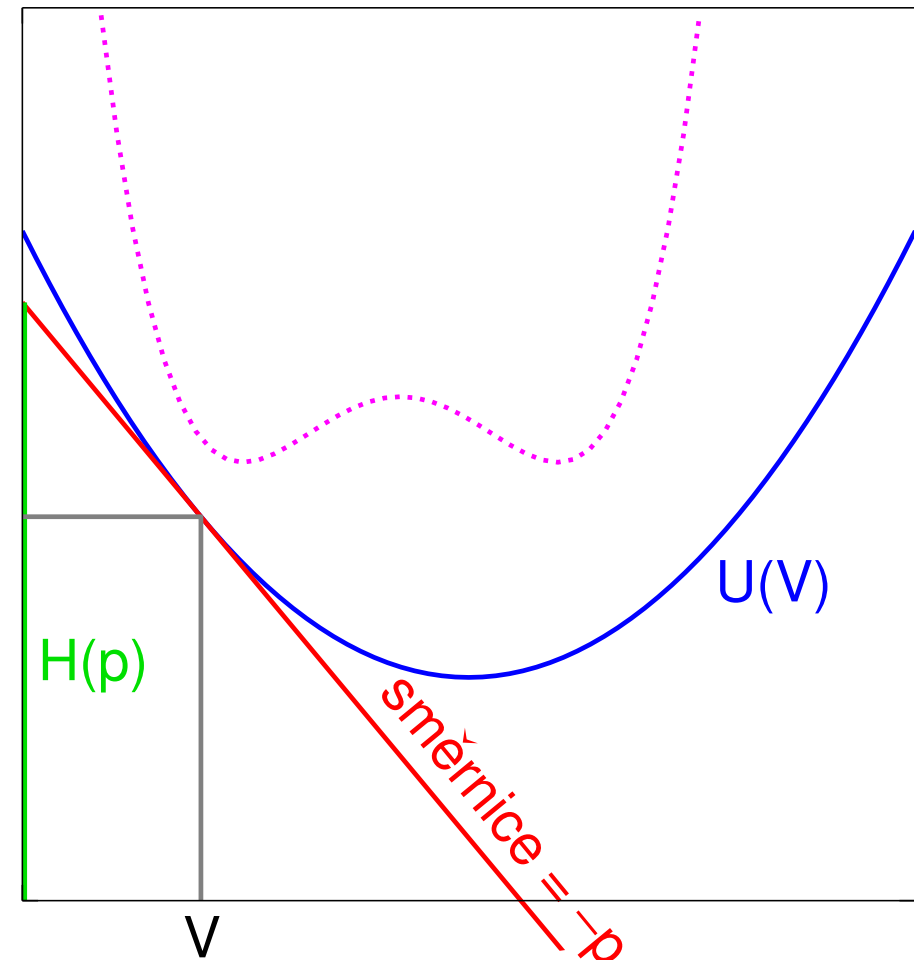
- funkce U musí být konvexní (nebo konkávní), jinak $H(p)$ nebude funkce (bude mít několik hodnot pro stejné p)

- pak lze obdobně přejít zpět z $H(p) \rightarrow U(V)$

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

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

- nazývá se to Legendreova transformace



Příklad – jeden fázový přechod.

$$G = H - TS$$

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

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

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

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

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

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

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

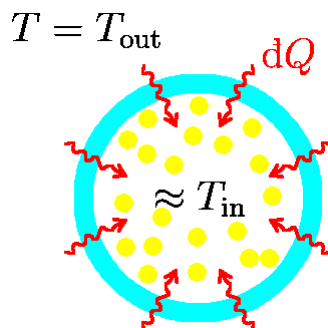
„Za konstantního tlaku“ = „ve styku s barostatem tak, že objemová práce se provádí vratně“

ohřívání:

$$dQ > 0$$

$$T > T_{in}$$

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

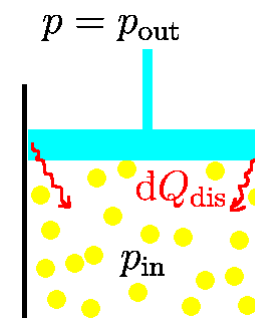


ochlazování:

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

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

disipace energie na teplo třením:



uvažujeme jen
objemovou práci

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

vždy $dQ_{dis} > 0$ (ztráta)

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

$$dU = dQ + dW < TdS - p dV \text{ (nevr.)}$$

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



$$dG < -SdT + Vdp \text{ (nevr.)}$$

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



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

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 energie (entalpie)

Příklad:

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

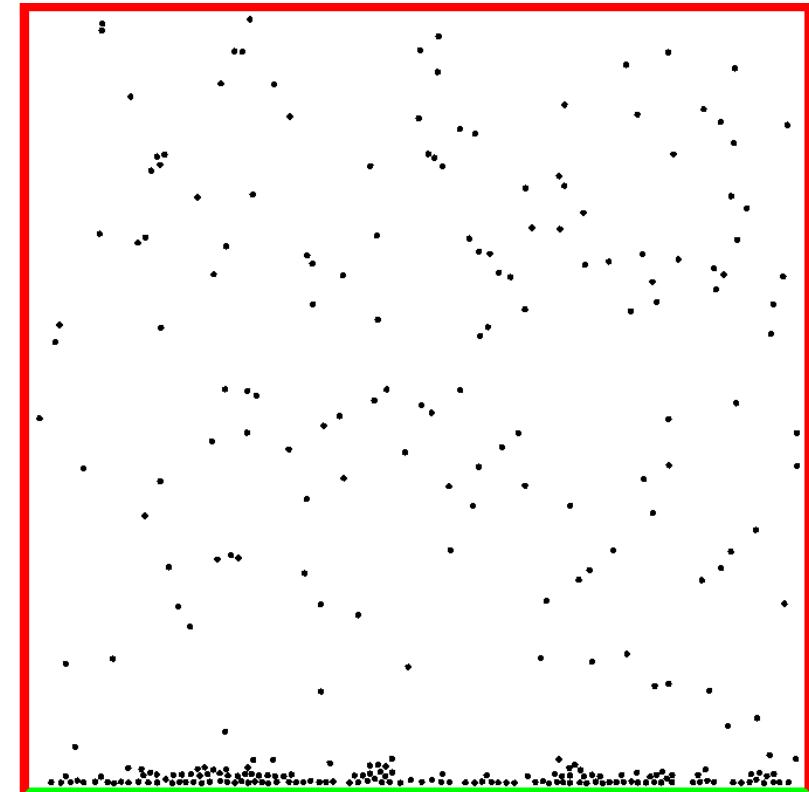
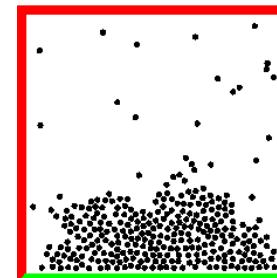
$$\Delta_{\text{tání}}S = S^{(l)} - S^{(s)} \stackrel{\text{vrat.}}{=} \frac{Q_{\text{tání}}}{T} = \frac{\Delta_{\text{tání}}H}{T}$$

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.



$$G = H - TS$$

→

id. plyn/směs: složky se neovlivňují

↓

$$\Delta_{sm}S_m = -R \sum_i x_i \ln x_i, \Delta_{sm}H_m = 0$$

↓

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

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)?

$$x_{H_2O} = 0.9781 \text{ (NaCl} \rightarrow 2 \text{ ionty)}, 3.1 \text{ MJ} = 0.85 \text{ kWh}$$

Obecná definice:

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

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

Přehled standardních stavů:

$$a_i^\ominus = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \varphi_i \quad p_i \rightarrow 0$$

$$a_i^\bullet = x_i \gamma_i^\bullet \quad x_i \rightarrow 1$$

$$a_i^{[x]} = x_i \gamma_i^{[x]} \quad x_i \rightarrow 0$$

$$a_i^{[c]} = \frac{c_i}{c^{\text{st}}} \gamma_i^{[c]} \quad c_i \rightarrow 0$$

$$a_i^{[m]} = \frac{m_i}{\underline{m}^{\text{st}}} \gamma_i^{[m]} \quad \underline{m}_i \rightarrow 0$$

$$a_i^\ominus = \frac{x_i p}{p^{\text{st}}} \varphi_i \quad x_i \rightarrow 0$$

V dané limitě $\gamma_i^\ominus = 1$ (resp. $\varphi_i = 1$)

Obecný zápis reakce:

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

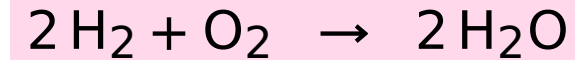
reaktanty: $\nu_i < 0$, produkty: $\nu_i > 0$

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}

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

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

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

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

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

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

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):

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

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

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

(Ve skutečnosti jsme takto Gibbsovu–Duhemovu rovnici odvodili)

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
$= 0$	rovnováha	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.)

Příklad $G(\xi)$



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

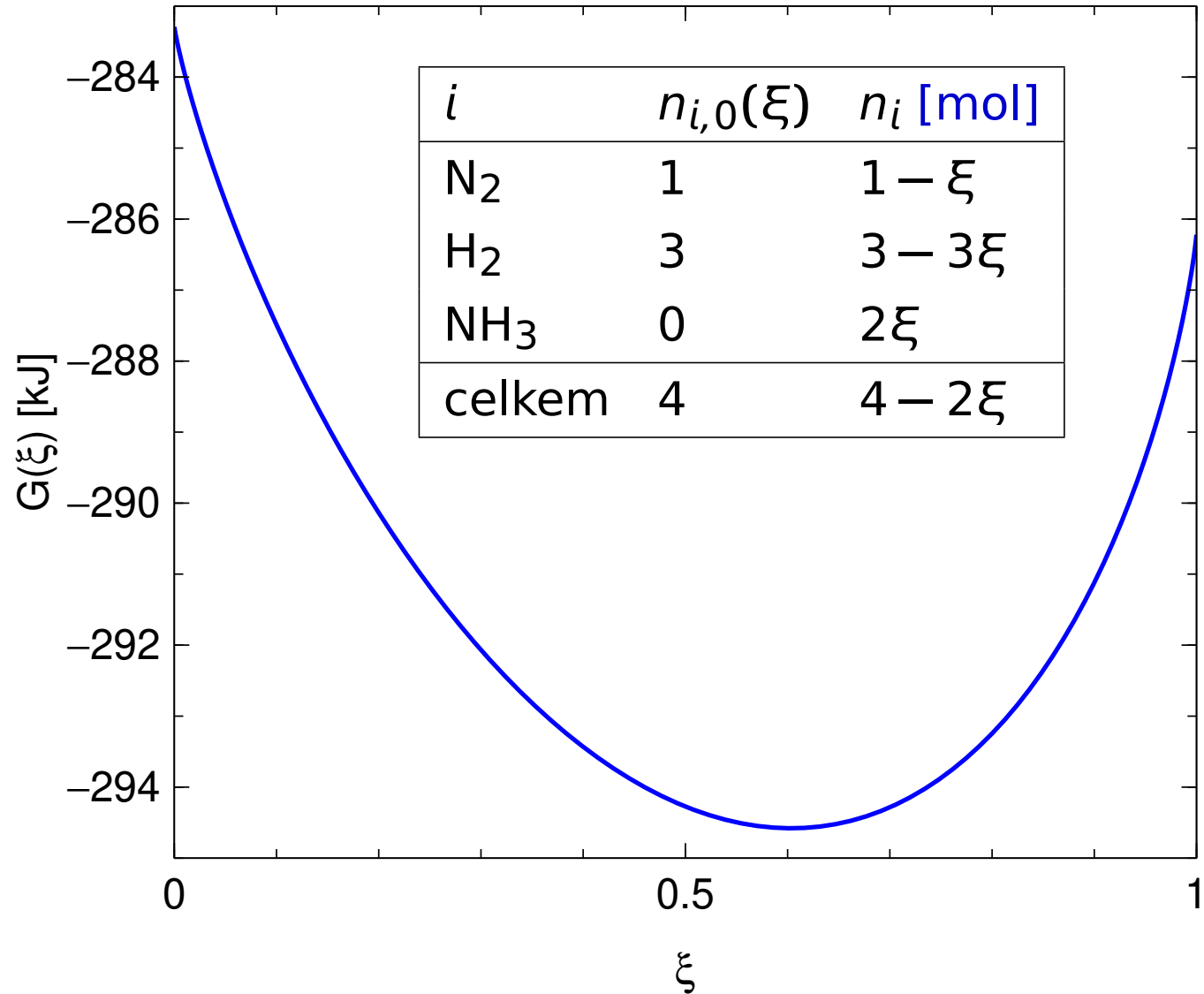
$$\begin{aligned} G(\xi) &= n_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} \\ &= 2\xi \mu_{\text{NH}_3} + (3 - 3\xi) \mu_{\text{H}_2} + (1 - \xi) \mu_{\text{N}_2} \end{aligned}$$

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

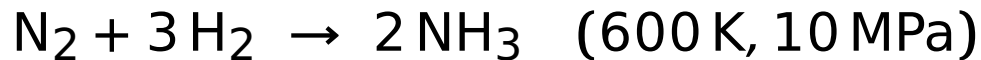
$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi} \right)$$

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

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



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



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

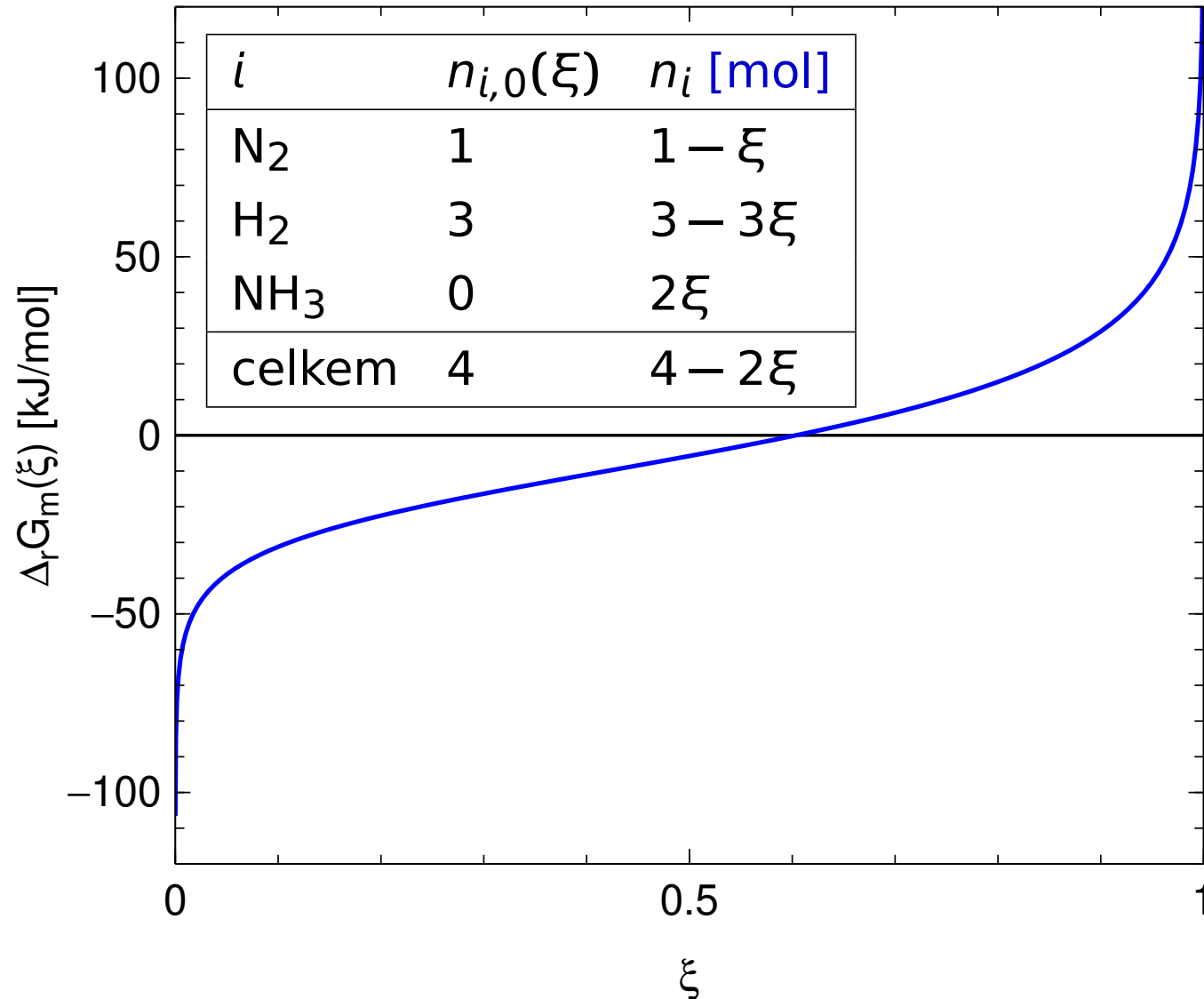
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(\xi) &= \nu_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + \nu_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} \\ &= 2\mu_{\text{NH}_3} - 3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2} \end{aligned}$$

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

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

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

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



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

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
- 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)

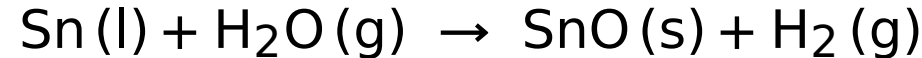
K čemu je dobrá

- k výpočtu rovnovážného složení
- ke stanovení směru reakce
- součást mixu veličin k vytvoření úplného termodynamického popisu

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

$\Delta_r G_m$	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.

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

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

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

\Rightarrow (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	\leftarrow
kladné	zvětší	\rightarrow

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.)

