

Entropie, S

Entropie = míra obsazení dostupných energetických stavů, míra tepelných efektů u reverzibilních dějů

Reverzibilní děj = malou změnou podmínek lze jeho směr obrátit

Ireverzibilní děj

Spontánní (samovolné) procesy

- probíhají samovolně bez vnějšího zásahu
- vedou ke zvýšení S vesmíru
- probíhají směrem ke stavům s nejvyšší pravděpodobností
- větší pravděpodobnost rozptylu energie

Entropie, S

Izolované soustavy atomů a molekul samovolně obsazují všechny dostupné energetické mikrostavy, které jsou jim termicky přístupné a přechází do takových uspořádání nebo makrostavů, které poskytují co nejvíce takových mikrostavů.

Spontánní změny se uskutečňují ve směru takových podmínek, při kterých je větší pravděpodobnost rozptýlu energie. Po takové spontánní změně, logaritmus poměru počtu dostupných mikrostavů k počtu předchozích mikrostavů je úměrný vzrůstu entropie systému s konstantou R / N_A .

Druhý věta (zákon) TD

Entropie vesmíru vzrůstá

Spontánní procesy zvyšují entropii vesmíru

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{okolí}}$$

$\Delta S_{\text{vesmíru}} > 0$ spontánní proces

$\Delta S_{\text{vesmíru}} < 0$ proces neprobíhá v daném směru

$\Delta S_{\text{vesmíru}} = 0$ rovnováha

Abychom zjistili samovolnost procesu, musíme znát

ΔS_{system} a $\Delta S_{\text{okolí}}$

Spontánní procesy

Probíhají bez zásahu z vnějšku

Spontánní proces může být rychlý nebo pomalý

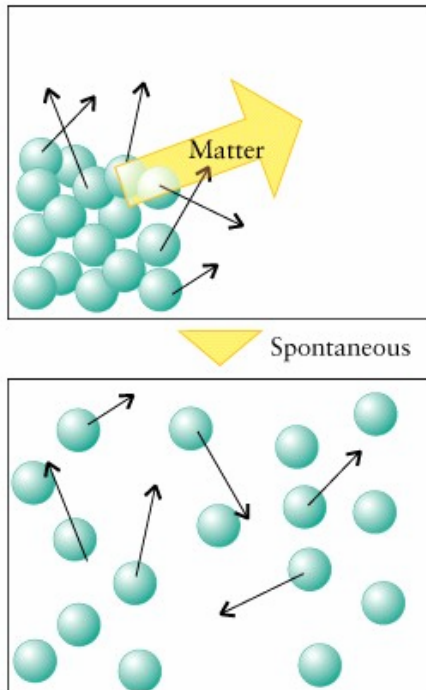
Termodynamika – možnost, spontánnost, směr reakce
– výchozí a konečný stav

$$\Delta S = S_{\text{konečné}} - S_{\text{výchozí}}$$

Kinetika – rychlost reakce

Spontánní změny

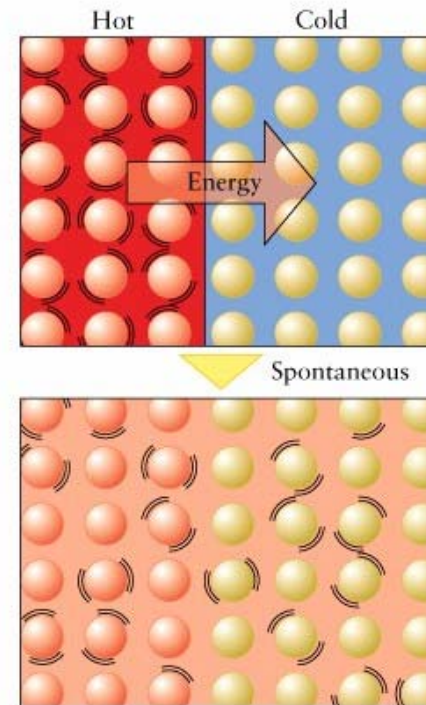
Expanze plynu



$$\Delta S = R \ln V_{\text{kon}}/V_{\text{vých}}$$

(1 mol ideálního plynu)

Přenos tepla



$$\Delta S = C_p \ln T_2/T_1$$

Třetí věta (zákon) TD

Entropie ideálního krystalu při 0 K je rovna nule

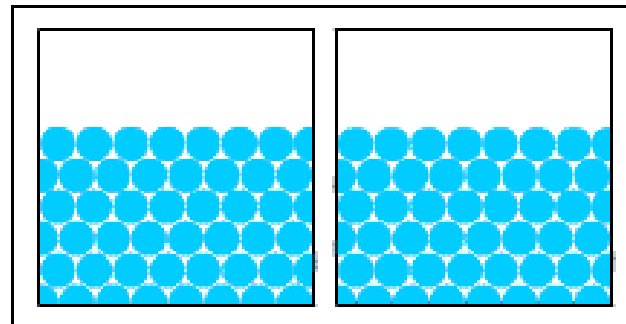
- ideální krystal neexistuje
- 0 K nelze dosáhnout

Referenční stav

perfektní uspořádání
pohyb, vibrace, rotace ustaly

$$S = k \ln W$$

$$\text{Při } 0 \text{ K} \quad W = 1, S = 0$$



Boltzmannova rovnice

$$S = k \ln W$$

$$k = R/N_A = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

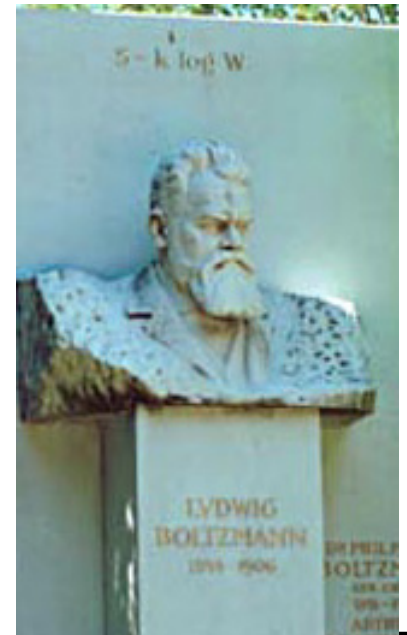
W = počet mikrostavů
systému

Lze určit hodnotu S pro daný stav
(na rozdíl od H)

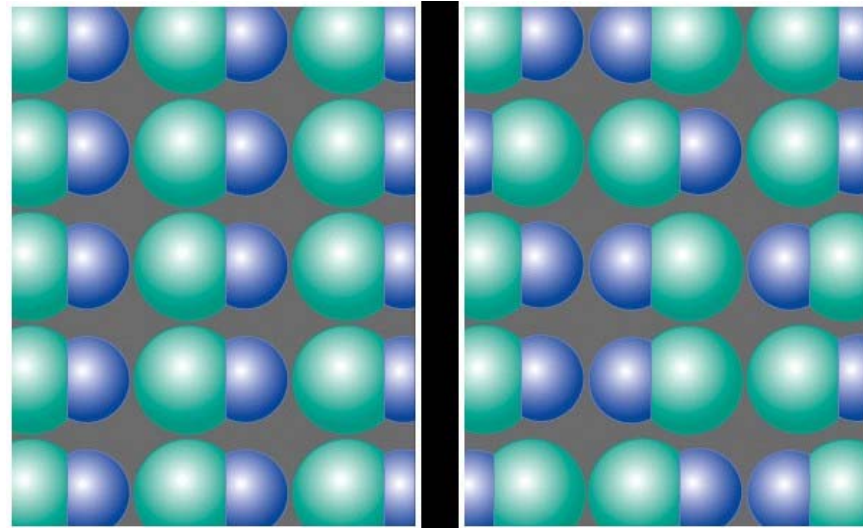
**5. října 1906 spáchal v Duinu
u Terstu sebevraždu**



Ludwig Edward Boltzmann



$$S = k \ln (W_{\text{kon}} / W_{\text{vých}})$$



$$T = 0$$

$$T = 273 \text{ K}$$

$$W_{\text{vých}} = 1$$

$$W_{\text{kon}} = ?$$

$$S = 0$$

$$S = 41 \text{ J K}^{-1}$$

$k = \text{Boltzmannova konstanta} = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$W = \text{počet mikrostavů}$

$$\ln W_{\text{kon}} = S / k = 41 / 1.3807 \cdot 10^{-23} = 10^{24}$$

Standardní entropie

S^0 = Standardní entropie látky při 298 K a 1 bar

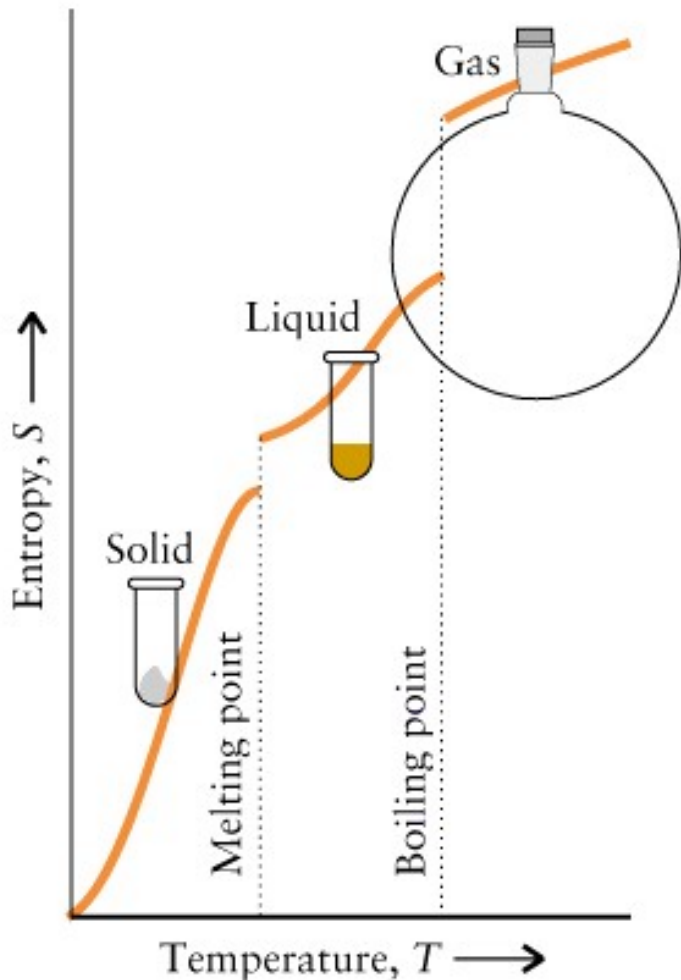
(o kolik se zvýší S látky při ohřátí z 0 K na 298 K)

$$S^0 = \Delta S = S(298 \text{ K}) - S(0 \text{ K})$$

Standardní entropie S^0 látek při 298 K a 1 bar

Látka	$S^0, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Látka	$S^0, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{S}_8 (\text{g})$	431	$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	189
$\text{SF}_6 (\text{g})$	292	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	70
$\text{O}_2 (\text{g})$	205	$\text{H}_2\text{O} (\text{s})$	41
$\text{CO}_2 (\text{g})$	248	$\text{CaCO}_3 (\text{s})$	93
$\text{CO} (\text{g})$	198	$\text{CaO} (\text{s})$	40
$\text{H}_2 (\text{g})$	131	Sn (s) bílý	52
$\text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$	240	Sn (s) šedý	44
$\text{CH}_3\text{OH} (\text{l})$	127	C(s) grafit	6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{l})$	161	C(s) diamant	2

Standardní entropie S^0



Entropie klesá v řadě: $g > l > s$

Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O (g)}$	189
$\text{H}_2\text{O (l)}$	70
$\text{H}_2\text{O (s)}$	41
Na (g)	153
Na (s)	51

Standardní entropie S^0

Rozpouštění

Látka	S^0 , J K ⁻¹ mol ⁻¹
CH ₃ OH (l)	127
CH ₃ OH (aq)	133
NH ₄ Cl (s)	94
NH ₄ Cl (aq)	168

Standardní entropie S^0

Hmotnost molekuly, počet atomů v molekule, počet vibrací a rotací

Látka	$S^0, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
K (g)	160
Cl ₂ (g)	223
P ₄ (g)	280
As ₄ (g)	289

Látka	$S^0, \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
F ₂ (g)	203
Cl ₂ (g)	223
Br ₂ (g)	245
I ₂ (g)	260

Těžší molekuly mají energetické hladiny blíže, více možných stavů
Slon nadělá více entropie v porcelánu než myš

Standardní entropie S^0

Chemické složení

Látka	$S^0, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NaCl (s)	74
MgCl₂ (s)	90
AlCl₃ (s)	167

Standardní entropie S^0

Pevné kovalentní vazby

Entropie roste

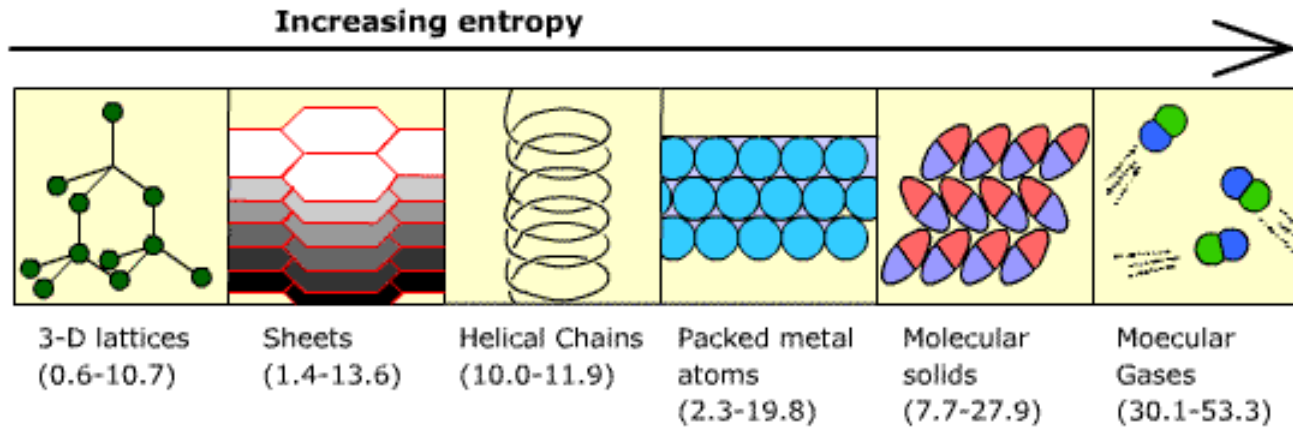
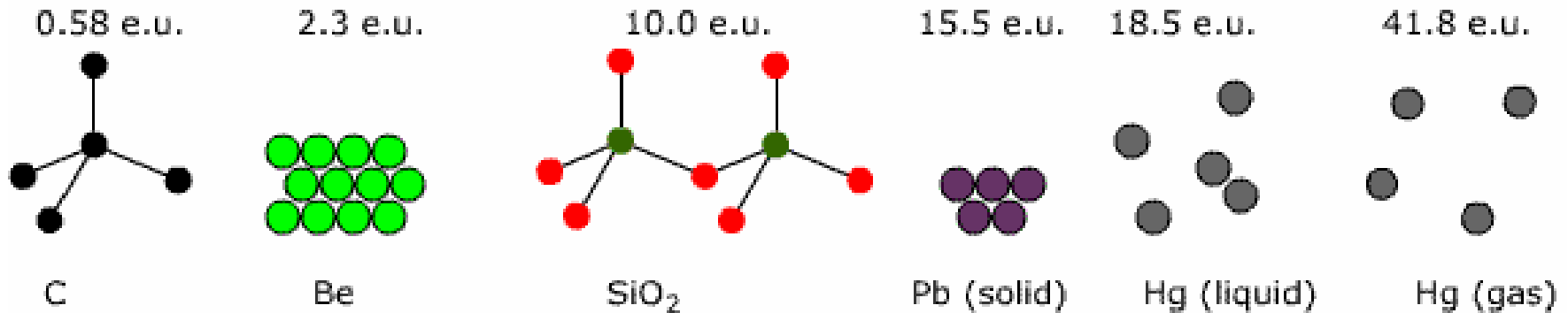
3D < 2D < 1D < 0D struktury

Látka	S^0 , J K ⁻¹ mol ⁻¹
Sn (s) bílý	52
Sn (s) šedý (diamant)	44
C(s) grafit, 2D	6
C(s) diamant, 3D	2
P ₄ (s) bílý, 0D	44
P ₄ (s) černý 2D	29

Standardní entropie S^0

Symetrie, uspořádanost struktury

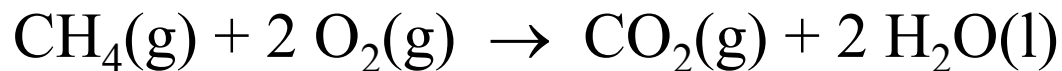
ENTROPY AND STRUCTURE



Reakční entropie

$$\Delta S^0_{\text{reakční}} = \sum n_{\text{prod}} S^0_{\text{prod}} - \sum n_{\text{vých}} S^0_{\text{vých}}$$

Produkty – Výchozí



$$\Delta S^0 = [2(69.9) + 213.6] - [182.6 + 2(205.0)] = -242.8 \text{ J K}^{-1}$$

$\Delta S^0_{\text{reakční}} < 0$ pro reakce:

Vznikají tuhé nebo kapalné látky z plynů

Zmenšuje se celkový počet molů plynných látek

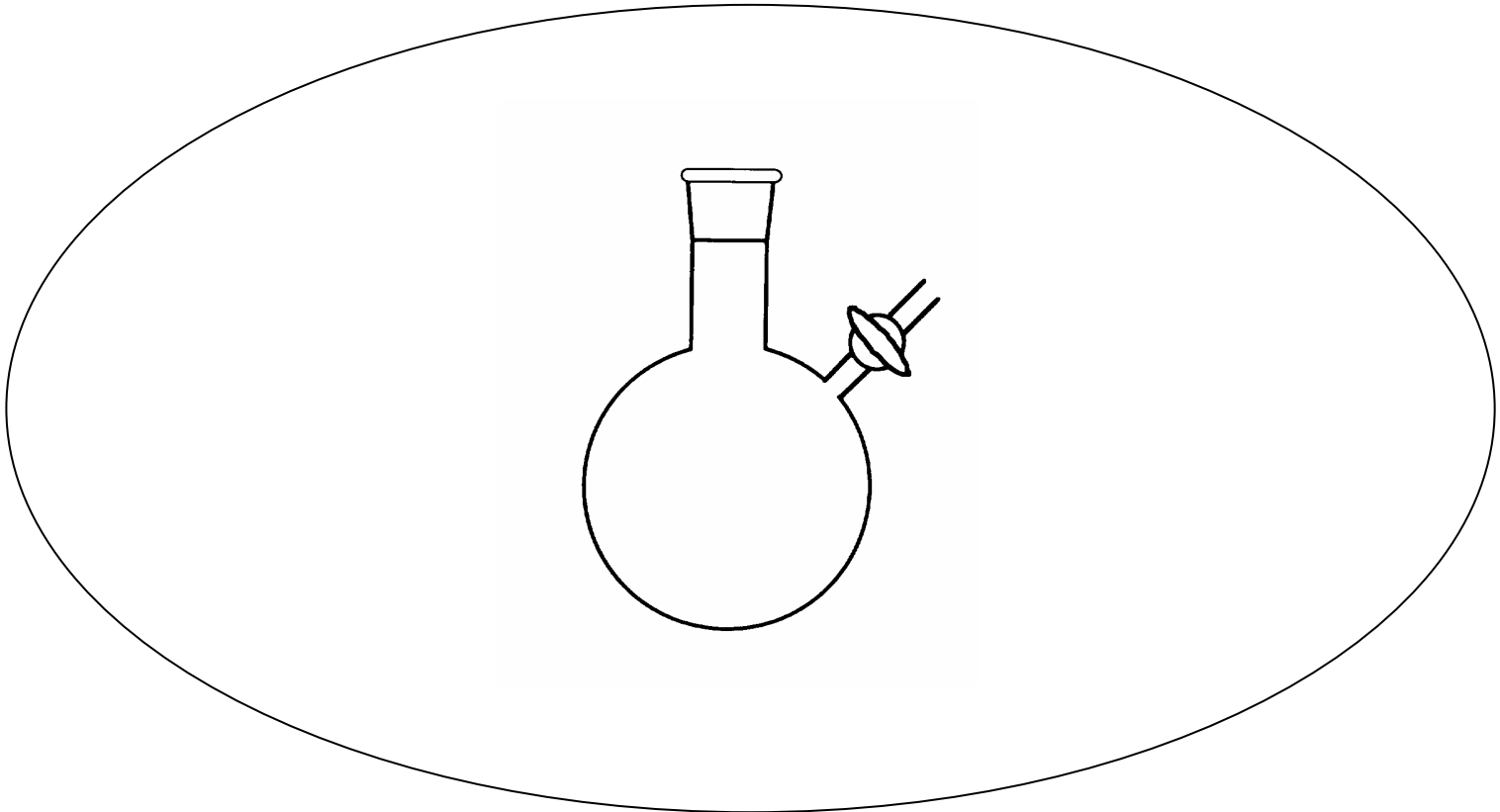
$\Delta S^0_{\text{reakční}} > 0$ pro reakce:

Vznikají plynné látky z tuhých nebo kapalných

Zvětšuje se celkový počet molů plynných látek

Vesmír, systém, okolí

Vesmír = systém + okolí



Druhý zákon TD

Entropie vesmíru vzrůstá

Spontánní procesy zvyšují entropii vesmíru

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{okolí}}$$

$\Delta S_{\text{vesmíru}} > 0$ spontánní proces

$\Delta S_{\text{vesmíru}} < 0$ proces probíhá v opačném směru

$\Delta S_{\text{vesmíru}} = 0$ rovnováha

Výměna tepla

$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{\text{teplo}}{\text{teplota}}$$

pro $p = \text{konst}$

$$\text{Teplo (okolí)} = -\Delta H \text{ (soustava)}$$

Přichází (+)

Ztrácí (-)

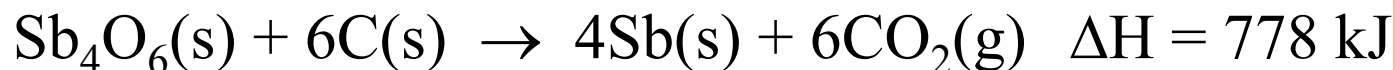
Odebíráno (-)

Přijímá (+)

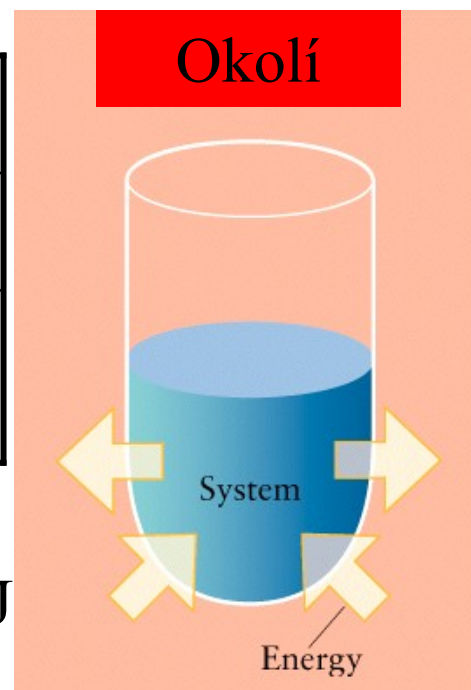
$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{-\Delta H_{\text{soust}}}{T}$$

ΔH	$\Delta S_{\text{okolí}}$
< 0 exo	> 0 roste
> 0 endo	< 0 klesá

Pro reakci při 298 K

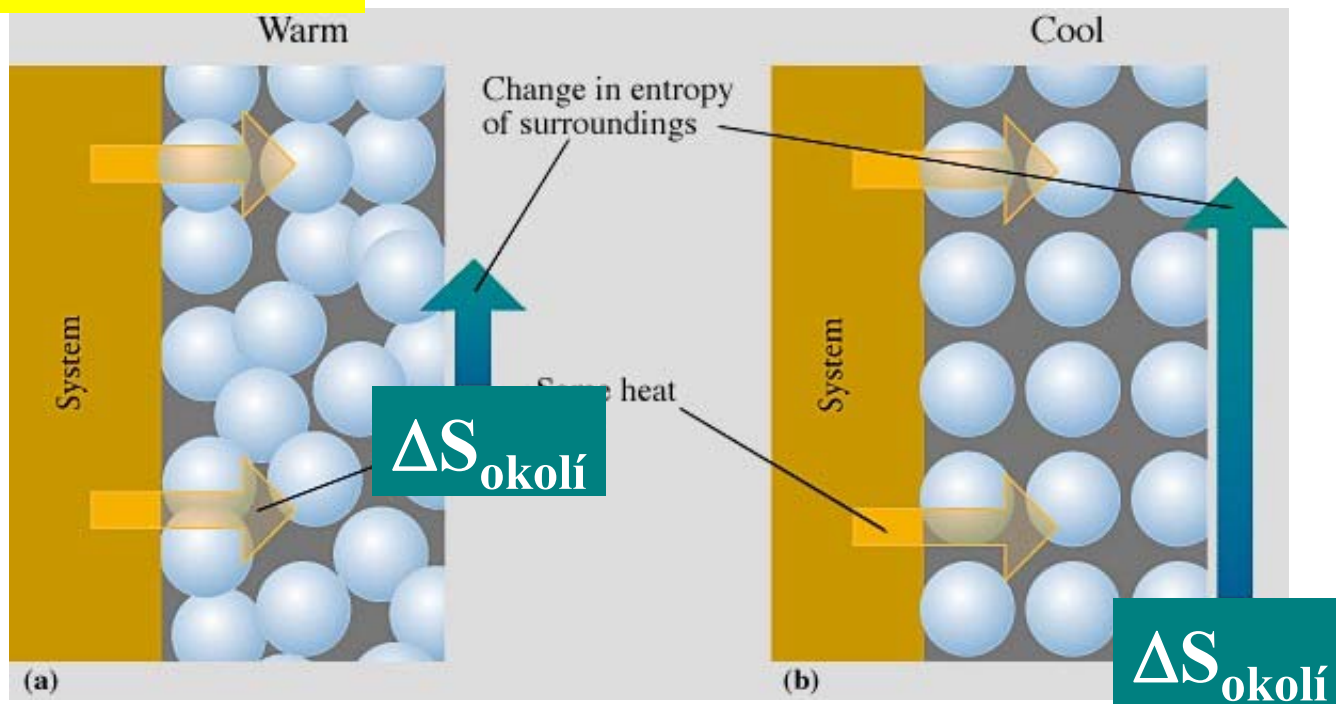


$$\Delta S_{\text{okolí}} = -\Delta H/T = -778 \text{ kJ} / 298 \text{ K} = -2.6 \text{ kJ K}^{-1}$$



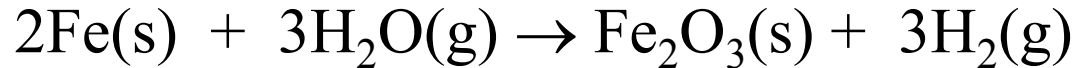
$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{-\Delta H}{T}$$

Výměna tepla



Přenos stejného množství tepla při nižší teplotě zvýší relativně více entropii okolí

Reakční entropie



$$\Delta S^\circ_r = [S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}) + 3S^\circ(\text{H}_2\text{(g)})] - [2S^\circ(\text{Fe(s)}) + 3S^\circ(\text{H}_2\text{O(g)})]$$

$$\Delta S^\circ_r = -141.5 \text{ J K}^{-1}$$

Je tato reakce samovolná při 298 K, je $\Delta S^\circ_{\text{vesmír}} > 0$?

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{okolí}}$$

$$\Delta S^\circ_r = \Delta S^\circ_{\text{system}} = -141.5 \text{ J K}^{-1}$$

Samovolnost reakce

$$\Delta S^{\circ}_{\text{okolí}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{sys}}/T = -\Delta H^{\circ}_{\text{r}}/T$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{\text{r}} &= \Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{H}_2(\text{g})) \\ &\quad - 2\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{Fe}(\text{s})) - 3\Delta H^{\circ}_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -100 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{okolí}} = -\Delta H^{\circ}_{\text{sys}}/T = 336 \text{ J K}^{-1}$$

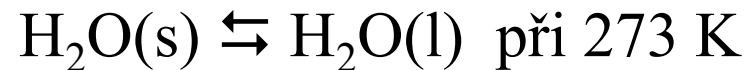
$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}_{\text{vesmír}} &= \Delta S^{\circ}_{\text{sys}} + \Delta S^{\circ}_{\text{okolí}} \\ &= -141.5 + 336 = 194.0 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

Reakce je samovolná při 298 K, $\Delta S^{\circ}_{\text{vesmír}} > 0$

Entropie fázových přeměn



$$\Delta S_{\text{okolí}}^0 = \frac{-\Delta H_{\text{výparné}}}{T_{\text{var}}}$$



$$\Delta S_{\text{okolí}}^0 = \frac{-\Delta H_{\text{tání}}}{T_t}$$

Entropie fázových přeměn



Fázové přeměny jsou rovnovážné procesy při nichž $\Delta S^\circ_{\text{vesmíru}} = 0$

$$\Delta S^\circ_{\text{syst}} = S^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = 195.9 \text{ J K}^{-1} - 86.6 \text{ J K}^{-1} \\ = 109.1 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}(l) \text{ 1 mol} = 18 \text{ g} \sim 18 \text{ cm}^3$$

$$\text{H}_2\text{O}(g) \text{ 1 mol} = 31 \text{ litrů při } 100 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{okolí}} = -\Delta H_{\text{výparné}} / T = -40.7 \text{ kJ} / 373 \text{ K} = -109.1 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{vesmíru}} = \Delta S^\circ_{\text{syst}} + \Delta S^\circ_{\text{okolí}} = 0$$

Druhý zákon TD

$$\Delta S_{\text{vesmír}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{okolí}}$$

$$\Delta S_{\text{vesmír}} = \Delta S_{\text{sys}} + \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T}$$

Spontánní procesy

Reakce je samovolná (spontánní) když $\Delta S_{\text{vesmíru}} > 0$

$$\Delta S_{\text{vesmíru}} = \Delta S_{\text{systém}} + \Delta S_{\text{okolí}} = \Delta S_{\text{systém}} - \Delta H/T > 0$$

Vynásobit $-T$

Násobení -1 obrátí nerovnost

$$\Delta H - T\Delta S_{\text{syst}} < 0$$

$\Delta G \equiv$ Gibbsova volná energie
($= -T\Delta S_{\text{vesmíru}}$)

$$\Delta G = \Delta H_{\text{syst}} - T\Delta S_{\text{syst}}$$

Když ΔG je negativní, reakce je spontánní!

Gibbsova volná energie

1. ΔG je stavová funkce
2. ΔG° je Gibbsova volná energie za standardních podmínek
 - 298 K
 - 1 bar pro plyny
 - 1 mol l⁻¹ koncentrace
3. ΔG° tabelovány

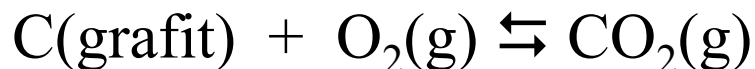


$$\Delta G^\circ_{\text{sluč}}(\text{N}_2\text{O}) = 104.18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Výchozí látky jsou stabilnější než produkty

Standardní slučovací Gibbsova volná energie

$\Delta G^\circ_{\text{sluč}}$ lze vypočítat z $\Delta H^\circ_{\text{sluč}}$ a S°



$$\Delta H^\circ_{\text{sluč}} = \Delta H_r^\circ = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ (\text{CO}_2(\text{g})) - S^\circ (\text{C}(\text{grafit})) - S^\circ (\text{O}_2(\text{g}))$$

$$\Delta S^\circ = 213.60 - 5.74 - 205.00 = 2.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ_{\text{sluč}} = -393.5 - (298)(2.86) = -394.360 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Table 17.5 Standard free energies of formation at 25°C*

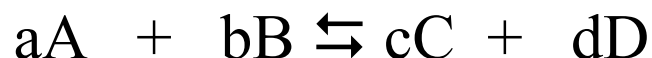
Substance	ΔG_f° , kJ/mol
Gases	
ammonia, NH ₃	-16.45
carbon dioxide, CO ₂	-394.4
nitrogen dioxide, NO ₂	+51.3
water, H ₂ O	-228.6
Liquids	
benzene, C ₆ H ₆	+124.3
ethanol, C ₂ H ₅ OH	-174.8
water, H ₂ O	-237.1
Solids	
calcium carbonate, CaCO ₃ [†]	-1128.8
silver chloride, AgCl	-109.8

*Additional values are given in Appendix 2A.

[†]Calcite.

ΔG^0 vypočtená z $\Delta G_{\text{sluč}}^0$

$$\Delta G^0_{\text{reak}} = \sum n_{\text{prod}} \Delta G^0_{\text{sluč}} (\text{prod}) - \sum n_{\text{vých}} \Delta G^0_{\text{sluč}} (\text{vých})$$



$$\Delta G^0 = c\Delta G^0_{\text{sluč}}(C) + d\Delta G^0_{\text{sluč}}(D) - a\Delta G^0_{\text{sluč}}(A) - b\Delta G^0_{\text{sluč}}(B)$$



$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{\text{sluč}}(\text{N}_2\text{O}) + \Delta G^0_{\text{sluč}}(\text{NO}_2) - 3\Delta G^0_{\text{sluč}}(\text{NO})$$

$$\Delta G^0 = 104.18 + 51.29 - 3(86.55) = -104 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vliv teploty na ΔG^0

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$\Delta H^0 + \Delta S^0 + \Delta G^0$ Negativní při vysoké T

$\Delta H^0 + \Delta S^0 - \Delta G^0$ Pozitivní při všech T

$\Delta H^0 - \Delta S^0 + \Delta G^0$ Negativní při všech T

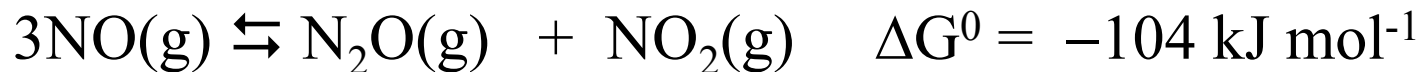
$\Delta H^0 - \Delta S^0 - \Delta G^0$ Negativní při nízké T

ΔH	ΔS	Vliv teploty na ΔG	Příklad
+	+	Reakce je samovolná při vysoké T, opačný směr při nízké T	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$
+	-	ΔG^0 pozitivní při všech T. Reakce je samovolná v opačném směru při všech T.	$3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{O}_3(\text{g})$
-	+	ΔG je negativní při všech T. Reakce je samovolná při všech T.	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
-	-	Reakce je samovolná při nízké T, opačný směr při vysoké T	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

Vliv složení na ΔG

Jeden z nejdůležitějších vztahů v chemii !

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad Q = \text{Reakční kvocient}$$



NO = 0.3 atm ; N₂O = 2 atm ; NO₂ = 1 atm Kterým směrem reakce poběží ?

$$Q_P = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}} P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}}^3} = \frac{(2)(1)}{(0.3)^3} = 74.1$$

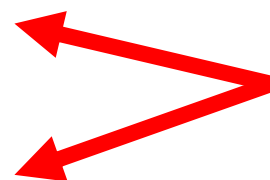
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q = -104.0 + (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K}) \ln (74.1)$$

$\Delta G = -93.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ Reakce je samovolná ve směru doprava
ještě více NO se rozloží na produkty 34

Reakční kvocient

Vratná reakce: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



Nerovnovážné koncentrace

Na začátku reakce např.:

$$[A] = [B] = 1 \text{ M}$$

$$[C] = [D] = 0$$

$$Q = 1/0 \rightarrow \infty$$

Úplná reakce:

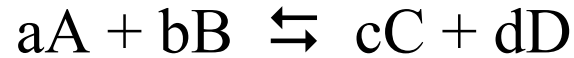
$$[A] = [B] = 0$$

$$[C] = [D] = 1 \text{ M}$$

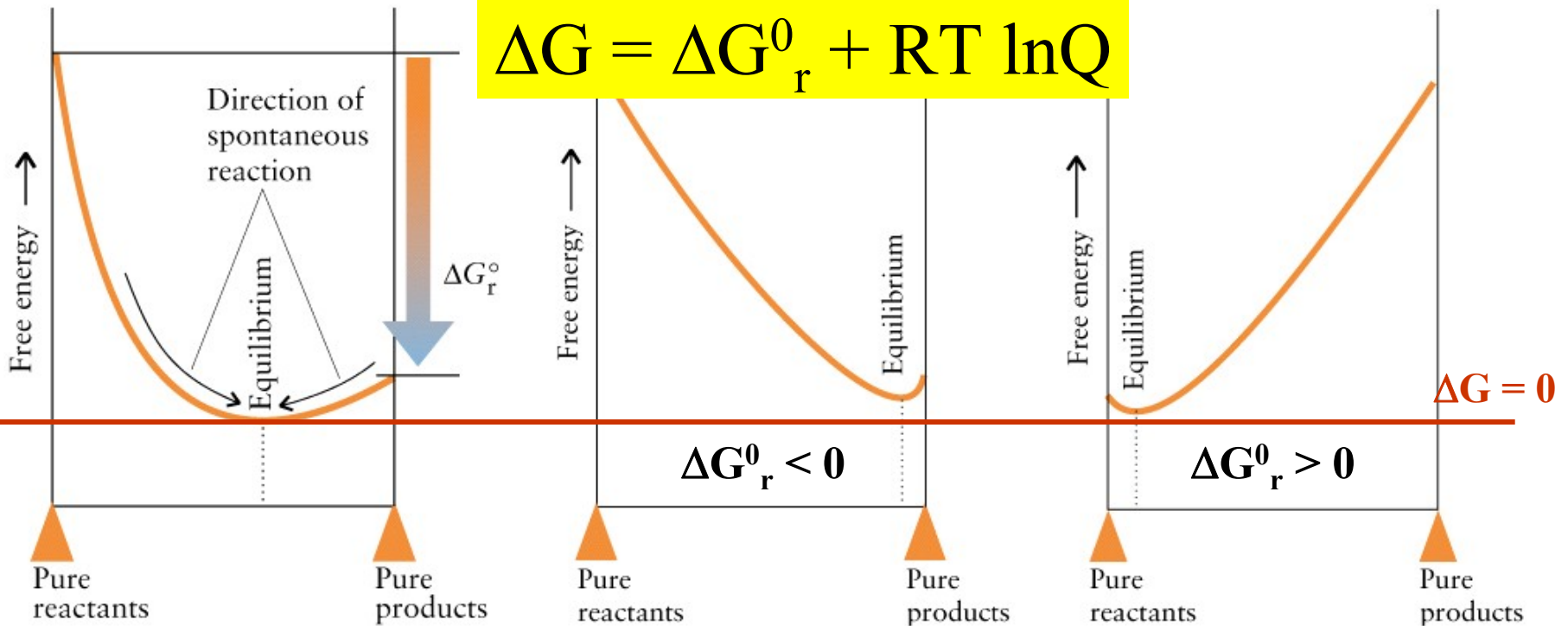
$$Q = 0/1 \rightarrow 0$$

(pro $a = b = c = d = 1$)

Vliv složení na ΔG



$$\Delta G = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$



V rovnováze $\Delta G = 0$

ΔG^0 a rovnovážná konstanta K

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

V rovnováze $\Delta G = 0$ a pak $Q = K$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

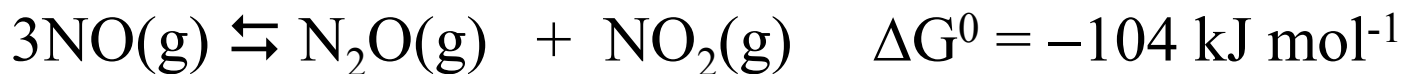
Rovnovážné koncentrace

$Q = K$. Systém je v rovnováze, žádná změna nenastane.

$Q > K$. Koncentrace produktů je větší než odpovídá rovnováze. Část produktů se musí přeměnit zpět na výchozí látky, aby se dosáhlo rovnováhy. Posun reakce doleva.

$Q < K$. Koncentrace výchozích látek je větší než odpovídá rovnováze. Posun reakce doprava, aby se dosáhlo rovnováhy musí výchozí látky zreagovat na produkty.

ΔG^0 a rovnovážná konstanta K



$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{-(-104,000)}{(8.314)(298)}} = 1.8 \times 10^{18}$$

$$K = [\text{NO}_2]^1 [\text{N}_2\text{O}]^1 / [\text{NO}]^3$$

ΔG^0 a rovnovážná konstanta K

ΔG^0	K	V rovnováze převládají ($\Delta G = 0$)
< 0	> 1	produkty
> 0	< 1	výchozí
$= 0$	$= 1$	

Rovnovážná konstanta K

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K je funkcí pouze teploty

Čisté fáze (l, s) se ve výrazu nevyskytují, neovlivní rovnováhu

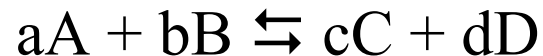
Koncentrace rozpouštědla se neuvažuje

K je bezrozměrná veličina,

koncentrace vztaženy na standardní stav 1 M

Guldberg-Waagův zákon

1864 zákon o působení aktivní hmoty



$$K = \frac{[C]_{\text{rovn}}^c [D]_{\text{rovn}}^d}{[A]_{\text{rovn}}^a [B]_{\text{rovn}}^b}$$

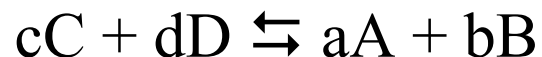
K = rovnovážná konstanta



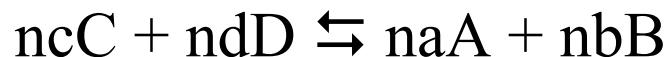
Cato Maximilian Guldberg (1836-1902)

Peter Waage (1833-1900)

Guldberg-Waagův zákon



Obrácení rovnice, $K_{\text{nová}} = 1/ K$

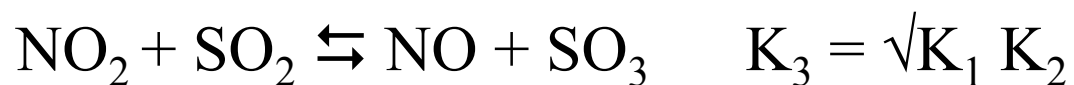
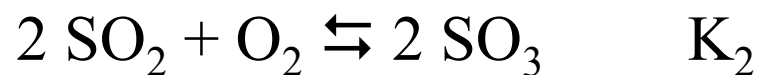


Násobení rovnice konstantou $K_{\text{nová}} = (K)^n$

Součet chemických rovnic

$$K = K_1 K_2$$

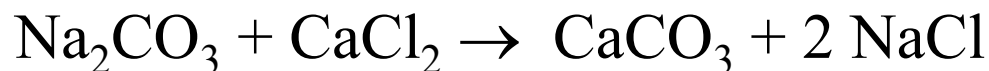
Guldberg-Waagův zakon



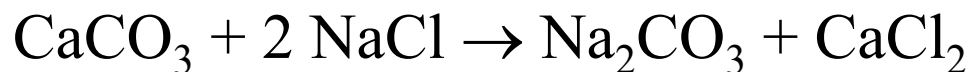
Chemická rovnováha



V laboratoři



Na březích slaných jezer v Egyptě

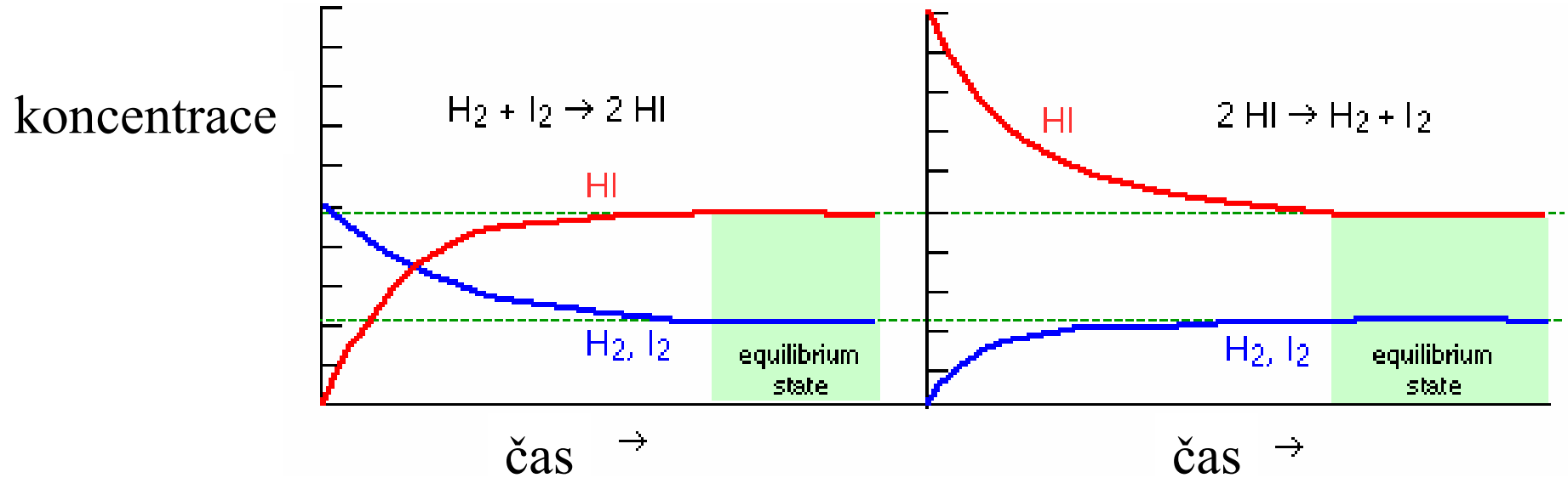
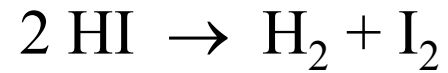
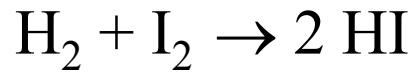


C. L. Berthollet
(1748-1822)

Přebytek produktu může obrátit průběh chemické reakce



Ustálení chemické rovnováhy



LeChatelierův princip

Princip pohyblivé rovnováhy

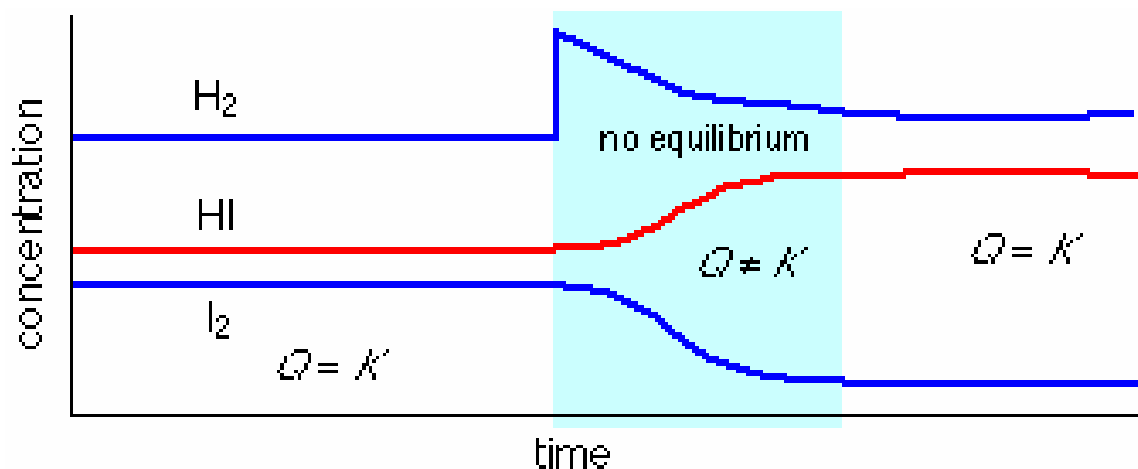
Termodynamicky reverzibilní reakce

V rovnováze přítomnost produktů i
výchozích látek

Pokud dojde v systému, který se nachází v rovnováze, ke změně teploty, tlaku nebo látkového množství reagujících látek, bude tendence k reakci v tom směru, který sníží efekt této změny.



Henri LeChâtelier
(1850-1936)



Vliv přídavku na reakční rovnováhu

K se nemění



sušicí látka pohlcuje vodu, posun doprava



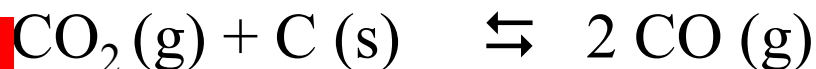
plynný HCl uniká ze soustavy, posun doprava



přídavek inertu N_2 , neúčastní se reakce, nemění se počet molů, beze změny

Vliv přidavku na reakční rovnováhu

K se nemění



přídavek N_2 za konst. V , beze změny

přídavek N_2 za konst. p , V roste, mění se počet molů plynu, zředění, posun doprava

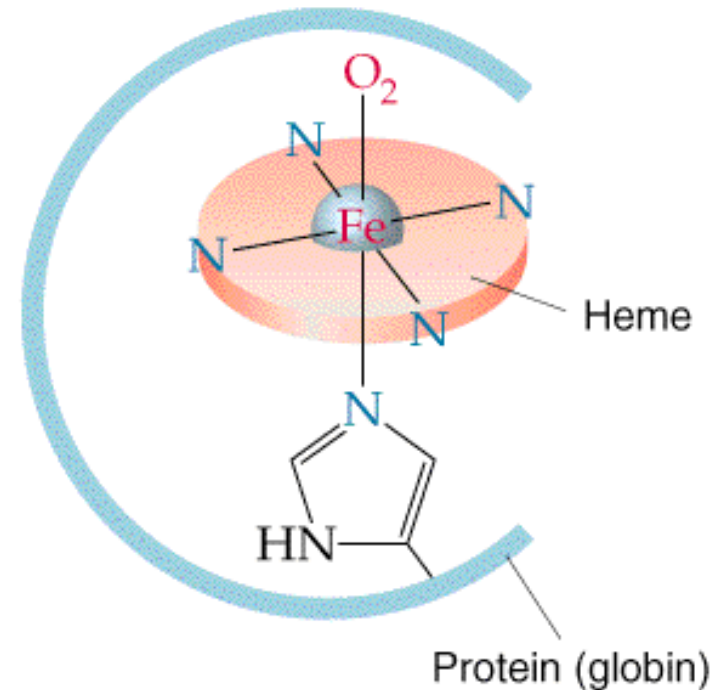
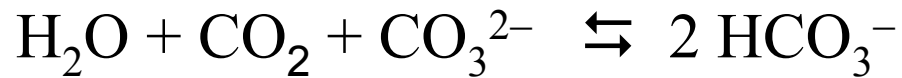
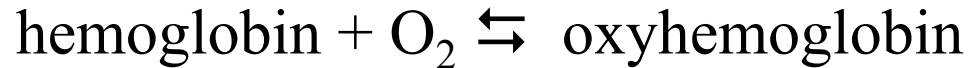


vodní pára uniká ze soustavy, posun doprava



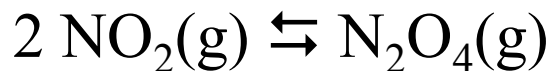
Přídavek Cl^- , posun doleva, snížení rozpustnosti

Přenos kyslíku a CO₂



Vliv tlaku na reakční rovnováhu

Důležité pro reakce u nichž se mění počet molů plynných látek



K se nemění

$$\Delta n_{\text{g}} = (n_{\text{prod}} - n_{\text{vých}}) = 1 - 2 = -1$$

V na polovinu, p 2x

Zvýšení tlaku posune reakci doprava

$$Q = \frac{1}{2} K$$



stlačení



posun reakce



ustavení
rovnovážných
koncentrací

Vliv tlaku na reakční rovnováhu



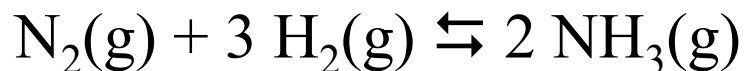
K se nemění

Rozpustnost CaCO_3 vzrůstá s tlakem.

Dno Atlantiku je pokryto vrstvou CaCO_3 ze schránek uhynulých mikroorganismů

Dno Tichého oceánu (hlubší) není pokryto vrstvou CaCO_3 , pod určitou hloubkou (tlakem) se CaCO_3 rozpouští

Vliv tlaku na reakční rovnováhu



Exothermní reakce, snižuje se počet molů plyných látek

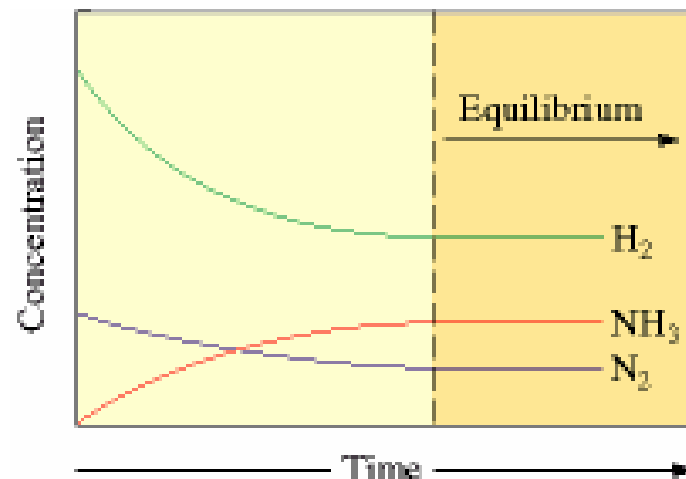
podle LeChatelierova principu bude výtěžek maximální při vysokém tlaku a nízké teplotě

při nízké teplotě je ale reakce velmi pomalá
použití katalyzátoru Fe/Mo pro urychlení reakce

1000 atm a 550 °C

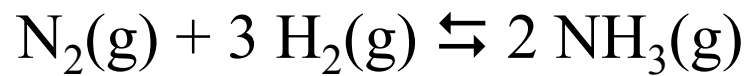
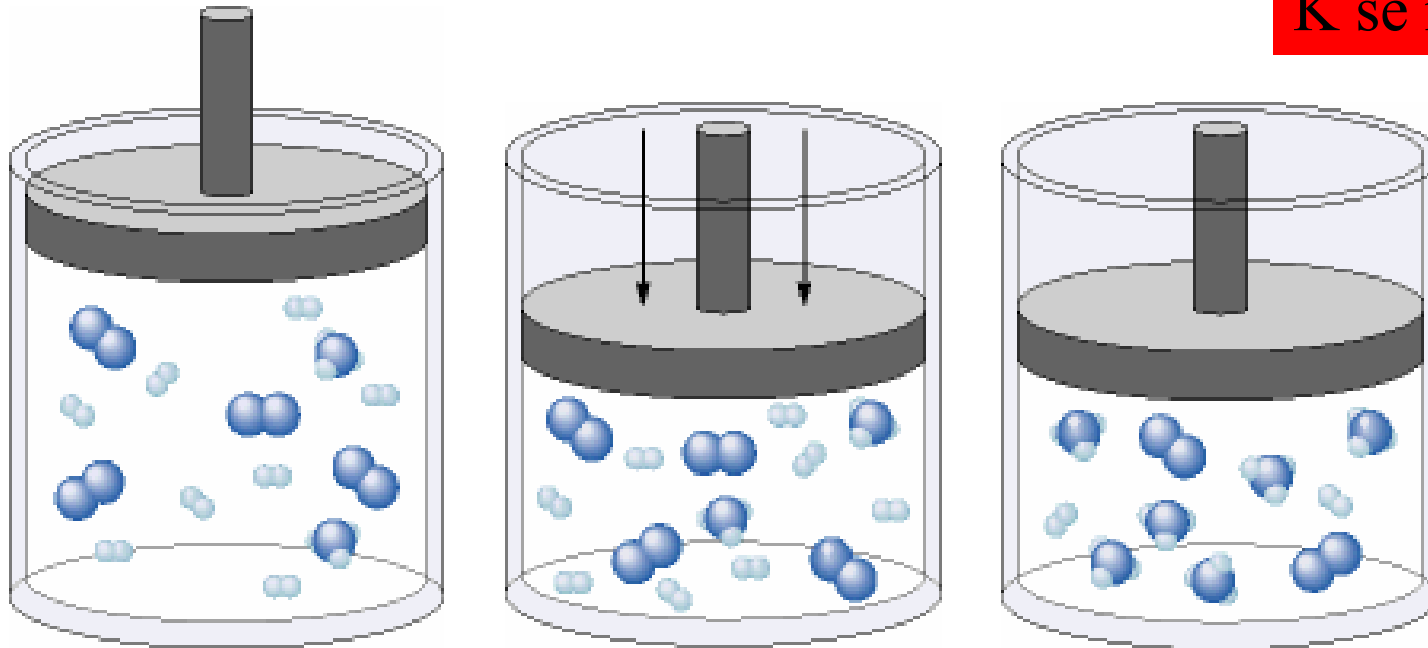
Fritz Haber
(1868-1934)

NP za chemii 1918



Vliv tlaku na reakční rovnováhu

K se nemění



Rovnovážná konstanta

$$pV = nRT \quad p = (n/V)RT = cRT$$

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \text{Parciální tlaky}$$

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{(C_{\text{N}_2})(C_{\text{H}_2}^3)} \\ &= \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{N}_2}}{RT}\right)\left(\frac{P_{\text{H}_2}}{RT}\right)^3} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2}^3)} \times \frac{\left(\frac{1}{RT}\right)^2}{\left(\frac{1}{RT}\right)^4} \\ &= \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2}^3)} (RT)^2 \\ &= K_p (RT)^2 \end{aligned}$$

Rovnovážná konstanta



$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (l + m) - (j + k)$$

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{(P_C^l)(P_D^m)}{(P_A^j)(P_B^k)} = \frac{(C_C \times RT)^l (C_D \times RT)^m}{(C_A \times RT)^j (C_B \times RT)^k} \\ &= \frac{(C_C^l)(C_D^m)}{(C_A^j)(C_B^k)} \times \frac{(RT)^{l+m}}{(RT)^{j+k}} = K(RT)^{(l+m)-(j+k)} \\ &= K(RT)^{\Delta n} \end{aligned}$$

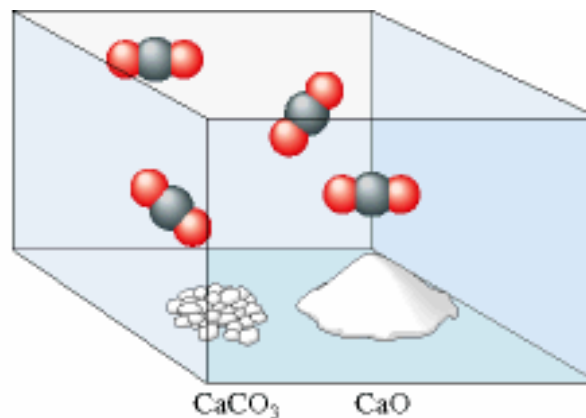
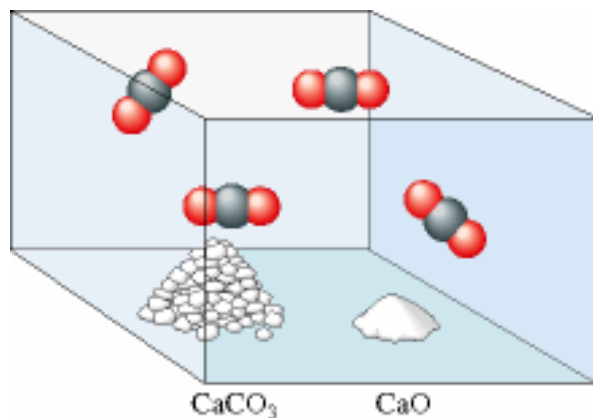
Heterogenní rovnováhy



$$K = [\text{CO}_2][\text{CaO}] / [\text{CaCO}_3] = [\text{CO}_2] = p(\text{CO}_2)$$

Aktivita (koncentrace) čistých kapalin a tuhých látek je konstantní a neobjeví se v K.

$[\text{CaO}] = [\text{CaCO}_3] = \text{konst.}$ Příklad: nic nemění



Heterogenní rovnováhy



$$K = [\text{H}_2]^2[\text{O}_2] \quad K_p = p^2(\text{H}_2) p(\text{O}_2)$$



$$K = [\text{H}_2]^2[\text{O}_2] / [\text{H}_2\text{O}]^2 \quad K_p = p^2(\text{H}_2) p(\text{O}_2) / p^2(\text{H}_2\text{O})$$

Vliv teploty na K

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

K se mění s T

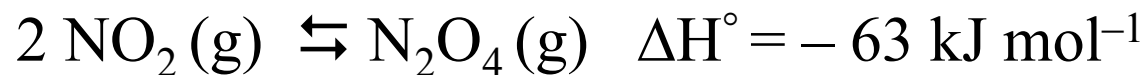
Porovnat K při T_1 a T_2 (K_1 a K_2)

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

van't Hoffova rovnice

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

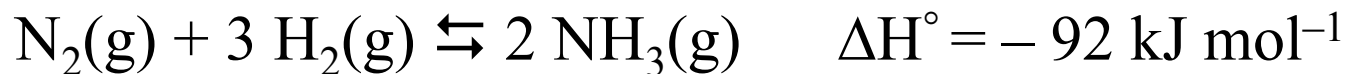
Vliv teploty na reakční rovnováhu



Exothermní reakce se chlazením posune doprava

K vzroste

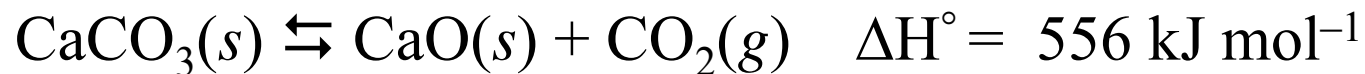
Vliv teploty na reakční rovnováhu



Exothermní reakce, výtěžek klesá s rostoucí T

T, K	K
500	90
600	3
700	0.3
800	0.04

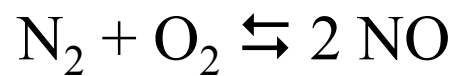
Vliv teploty na reakční rovnováhu



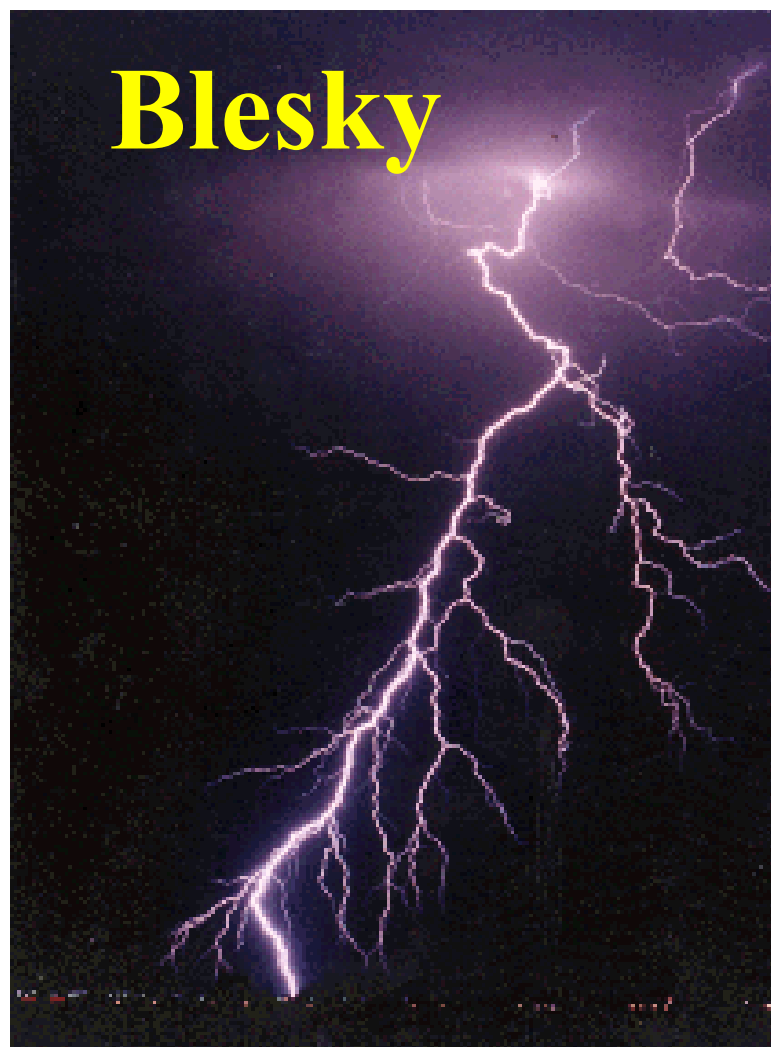
Endothermní reakce se zahříváním posune doprava

K vzroste, $K = p(\text{CO}_2)$

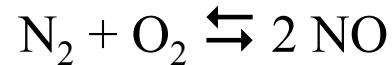
Vliv teploty na reakční rovnováhu



$$\Delta H_r^\circ = 180.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Mimo průmyslové procesy, jsou blesky největším zdrojem znečištění atmosféry oxidy dusíku (NO_x) a (NO_3^-)



Gibbsova volná energie při 298 K

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_{\text{eq}})$$

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ = 0 \text{ pro } \text{N}_2 \text{ a } \text{O}_2$$

$$\Delta G_f^\circ (\text{NO}) = 86.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ (\text{NO}) = 90.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta H_r^\circ = 2 (90.3) - 0 - 0 = 180.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = 2 (86.6) - 0 - 0 = 173.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp (-\Delta G^\circ/RT) = \exp (-173.2 \cdot 10^3 / 8.314 \cdot 298) = 4.33 \cdot 10^{-31}$$

$$K_{\text{eq}} = P_{\text{NO}}^2 / P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}$$

Když $P_{\text{N}_2} = 0.8 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$

$$P_{\text{NO}} = \sqrt{(K_{\text{eq}} 0.8 0.2)} = 2.63 \cdot 10^{-16} \text{ atm}$$

Pro 2000 K

ΔH a ΔS jsou nezávislé na teplotě

$$\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$173.2 = 180.6 - 298 \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 25.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G^T \approx \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 180.7 - 2000 \cdot 25.3 \cdot 10^{-3} = 130.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{(2000)} \approx 130.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{O}_2}} = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \exp(-130.1 \cdot 10^3 / 8.314 \cdot 2000)$$
$$= 4.00 \cdot 10^{-4}$$

$$p_{\text{celk}} = 1.00 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}} = 8.0 \cdot 10^{-3} \text{ atm} = [0.8 \% \text{ obj.}]$$

Pro 2500 K

$$K_{\text{eq}} = 3.4 \cdot 10^{-3} \quad [\text{NO}] = 2.3\% \text{ obj.}$$

Parní reformování zemního plynu

Teploty varu:

$$\text{CH}_4 = -161\text{ }^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{O} = 100\text{ }^\circ\text{C}, \text{CH}_3\text{OH} = 65^\circ, \text{H}_2 = -253^\circ\text{C}$$

Teplota	Reakce	Δn_g	posun
50°	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{H}_2(\text{g})$	0	ne
75°	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	+1	doleva
120°	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	0	ne

Změna tenze par vody s teplotou



$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln P_T = \frac{\Delta H_{\text{výp}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Tenze vodní páry při 50 °C = 323 K

$$\ln P_T = \frac{40.66 \text{ J mol}^{-1}}{8.315 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{323 \text{ K}} \right) = -2.03$$

$$P_{323} = e^{-2.03} = 0.131 \text{ atm}$$

Experimentální hodnota = 0.122 atm 68

Výpočet rovnovážné koncentrace



$$K = 1.15 \cdot 10^2 = [\text{HF}]^2 / [\text{H}_2][\text{F}_2]$$

$$[\text{H}_2]_0 = 1.00 \text{ M} \quad [\text{F}_2]_0 = 2.00 \text{ M} \quad [\text{HF}]_0 = 0$$

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{F}_2(\text{g})$	$2\text{HF}(\text{g})$
Počáteční	1.00	2.00	0
Změna	$-x$	$-x$	$+2x$
Rovnovážná	$1.00 - x$	$2.00 - x$	$2x$

$$K = 1.15 \cdot 10^2 = [\text{HF}]^2 / [\text{H}_2][\text{F}_2] = (2x)^2 / (1.00 - x)(2.00 - x)$$

Výpočet rovnovážné koncentrace

$$x_{1,2} = [-b \pm (b^2 - 4ac)^{1/2}] / 2a$$

Kořeny

$$x_1 = 2.14 \text{ mol l}^{-1} \text{ a } x_2 = 0.968 \text{ mol l}^{-1}$$

Použijeme

$$x_2 = 0.968 \text{ mol l}^{-1}$$

$$[\text{H}_2] = 1.000 \text{ M} - 0.968 \text{ M} = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{F}_2] = 2.000 \text{ M} - 0.968 \text{ M} = 1.032 \text{ M}$$

$$[\text{HF}] = 2 (0.968 \text{ M}) = 1.936 \text{ M}$$