
ROVNOVÁHY

JOSEF ZEMAN

2008

Hodnota Gibbsovy funkce systému se mění v závislosti na teplotě, tlaku a složení systému. Rovnovážný stav systému tj. stav s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce systému, který odpovídá maximální celkové entropii, je těmito třemi parametry jednoznačně určen. Systém má tendenci v tomto stavu setrvávat. Pokud se systém v tomto stavu nenachází, má tendenci do tohoto stavu přejít a těmto podmínkám se přizpůsobit.

Pokud se podmínky tj. teplota, tlak nebo složení či jejich libovolná kombinace změní, může se stát stavem s nižší hodnotou Gibbsovy funkce jiný stav a systém se bude snažit těmto novým podmínkám přizpůsobit.

Látky se mohou v systému vyskytovat jako čisté. Pak zůstává hodnota Gibbsovy funkce jednoho molu dané látky stejná nezávisle na tom, kolik je dané látky v systému přítomno a systém se může novým podmínkám přizpůsobit jedině tak, že se změní fázový stav systému (voda se přemění na led, kalcit na aragonit, kyanit na andalusit nebo se anortit s enstatitem přemění na granát a křemen).

Látky se však v systému také mohou vzájemně mísit a vytvářet roztoky. Pak je hodnota Gibbsovy funkce jednoho molu dané látky závislá i na její koncentraci v roztoku. Systém se může novým podmínkám přizpůsobit nejen změnou fázového složení, ale také změnami koncentrací látek v jednotlivých fázích.

HODNOTA GIBBSOVY FUNKCE SYSTÉMU V ZÁVISLOSTI NA KONCENTRACI LÁTEK

Pro roztok, ve kterém probíhá obecná reakce



která představuje nejen reakce chemické přeměny, ale také rozpouštění pevných látek, plynů, výměnné a sorpční reakce atd., je hodnota Gibbsovy funkce systému ve kterémkoliv okamžiku rovna součtu hodnot Gibbsovy funkce jednotlivých forem složek v systému

$$G_{\text{sys}} = G_A + G_B + G_C + G_D \quad (1.2)$$

Hodnota Gibbsovy funkce pro se jeden mol dané látky mění s její aktivitou (v ideálním případě koncentrací) podle vztahu

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^\circ + RT \ln a_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A = \mu_A \quad (1.3)$$

kde \bar{G}_A je hodnota Gibbsovy funkce jednoho molu látky A (její chemický potenciál μ_A), \bar{G}_A° je standardní hodnota Gibbsovy funkce jednoho molu látky A (standardní chemický potenciál μ_A° ; chemický potenciál látky A při její jednotkové aktivitě) a a_A je aktivita látky A. Dosazením obdržíme

$$G_{\text{sys}} = n_A (\bar{G}_A^\circ + RT \ln a_A) + n_B (\bar{G}_B^\circ + RT \ln a_B) + n_C (\bar{G}_C^\circ + RT \ln a_C) + n_D (\bar{G}_D^\circ + RT \ln a_D) \quad (1.4)$$

Rovnováhy bude pro reakci (1.1) dosaženo za situace, kdy nabude Gibbsova funkce systému G_{sys} minimální hodnoty. Lze odvodit, že v závislosti na stupni přeměny látek na levé straně rovnice na látky na pravé straně ξ , je směrnice závislosti G_{sys} rovna

$$\frac{dG_{\text{sys}}}{d\xi} = \Delta G_r = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \quad (1.5)$$

kde ΔG_r je Gibbsova reakční funkce (rozdíl chemických potenciálů látek na pravé a levé straně chemické reakce, vynásobené reakčními koeficienty). Dosazením za chemické potenciály z rovnice (1.3) do rovnice (1.5) obdržíme

$$\Delta G_r = c\bar{G}_C^\circ + d\bar{G}_D^\circ - a\bar{G}_A^\circ - b\bar{G}_B^\circ + RT \ln a_C^c + RT \ln a_D^d - RT \ln a_A^a - RT \ln a_B^b \quad (1.6)$$

a následnou úpravou sloučením standardních Gibbsových funkcí látek a logaritmických členů dále dostáváme

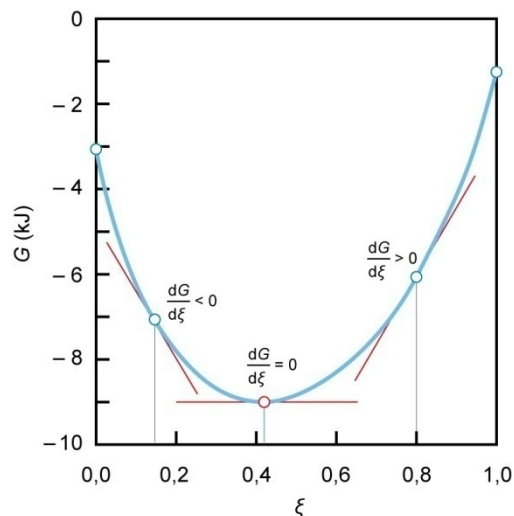
$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.7)$$

kde ΔG_r° je standardní Gibbsova reakční funkce, která má konstantní hodnotu a je rovna rozdílu standardních Gibbsových funkcí látek na pravé a levé straně rovnice (1.1) vynásobených příslušnými reakčními koeficienty. Člen s aktivitami na pravé straně rovnice (1.7)

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.8)$$

se nazývá reakční kvocient a obvykle se označuje symbolem Q . Dosazením do rovnice (1.7) obdržíme pro Gibbsovu reakční funkci výraz

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad (1.9)$$



Obr. 1 Závislost hodnoty Gibbsovy funkce systému na pokročilosti reakce. Minimum hodnoty Gibbsovy funkce systému odpovídá rovnováze systému.

ROVNOVÁHA

Za rovnováhy dosahuje Gibbsova funkce systému v závislosti na pokročilosti reakce minima a musí tedy platit

$$\frac{dG_{\text{sys}}}{d\xi} = 0 \quad (1.10)$$

Podle definiční rovnice (1.5) je zároveň tato hodnota rovna Gibbsově reakční funkci a za rovnováhy musí platit

$$\frac{dG_{\text{sys}}}{d\xi} = \Delta G_r = 0 \quad (1.11)$$

Dosazením do rovnice (1.11) za Gibbsovu reakční funkci z rovnice (1.7) dostáváme

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q = 0 \quad (1.12)$$

Protože se za těchto podmínek jedná o stav s minimální hodnotou Gibbsovy funkce systému, je to stav rovnovážný a reakční kvocient je přímo roven rovnovážné konstantě

$$\Delta G_r^\circ + RT \ln K = 0 \quad (1.13)$$

a reakční kvocient se stává rovnovážnou konstantou

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (1.14)$$

Další úpravou pak dostáváme pro rovnovážnou konstantu vztah

$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} \quad (1.15)$$

nebo

$$K = e^{\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}} \quad (1.16)$$

Rovnovážná konstanta je jednoznačně určena rozdílem hodnot standardní Gibbsovy funkce reagujících látek na pravé a levé straně chemické rovnice.

ZÁVISLOST ROVNOVÁŽNÉ KONSTANTY NA TEPLOTĚ

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě je dána vztahem

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} \right) \quad (1.17)$$

Podle Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice platí pro derivaci Gibbsovy funkce podle teploty

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2} \quad (1.18)$$

a vztahuje se nejen na termodynamické veličiny, ale i na jejich rozdíly. Dosazením z rovnice (1.18) do rovnice (1.17) za G/T dostáváme

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_r^\circ}{T^2} \right) \quad (1.19)$$

kde ΔH_r° je standardní reakční entalpie (rozdíl standardních entalpií reagujících látek na pravé a levé straně chemické rovnice. Pro závislost rovnovážné konstanty na teplotě pak platí

$$d \ln K = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (1.20)$$

Pokud známe rovnovážnou konstantu při jedné teplotě, pak můžeme rovnovážnou konstantu při libovolné jiné teplotě vypočítat integrací rovnice (1.20) v uvedeném teplotním rozmezí. Pokud je výchozí teplotou standardní teplota T° , pak

$$\int_{K_{T^\circ}}^{K_T} d \ln K = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \int_{T^\circ}^T \frac{dT}{T^2} \quad (1.21)$$

$$\ln K_T - \ln K_{T^\circ} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right) \quad (1.22)$$

$$\ln \frac{K_T}{K_{T^\circ}} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right) \quad (1.23)$$

$$K_T = K_{T^\circ} e^{-\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)} \quad (1.24)$$

Ze vztahu je možné odvodit, jak se bude obecně měnit rovnovážná konstanta v závislosti na reakční entalpii. Pokud se bude reakcí teplo uvolňovat (exotermická reakce; entalpie systému bude klesat), pak bude hodnota ΔH_r° záporná. Při zvyšování teploty bude rozdíl hodnot $1/T$ záporný a celková hodnota exponentu na pravé straně rovnice bude záporná. Základ přirozeného logaritmu umocněný na záporné číslo bude mít hodnotu menší než 1 a hodnota rovnovážné konstanty klesne – rovnováha se posune ve prospěch látek na levé straně rovnice (1.1). Pokud se bude reakcí teplo zabírat, bude tomu naopak a rovnováha se bude s rostoucí teplotou posouvat ve prospěch látek na pravé straně rovnice (1.1). To je v souladu s empirickou zkušeností rostoucí teplota podporuje reakce, při kterých se teplo zabírá a znevýhodňuje reakce, při kterých se teplo uvolňuje.

ZÁVISLOST ROVNOVÁŽNÉ KONSTANTY NA TLAKU

Pro závislost rovnovážné konstanty na tlaku platí

$$\frac{d \ln K}{dp} = \frac{d}{dp} \left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} \right) \quad (1.25)$$

Protože ve výrazu pro rovnovážnou konstantu tlak p přímo nevystupuje, je rovnovážná konstanta obecně nezávislá na tlaku

$$\frac{d \ln K}{dp} = 0 \quad (1.26)$$

Pokud v průběhu reakce dochází ke změně objemu, pak se vliv tlaku na rovnováhu projeví nepřímě. Typickým případem jsou reakce, jichž se zúčastní plynné látky. Zatímco se objem pev-

ných a kapalných roztoků v tlakovém rozmezí povrchu a svrchní kůry prakticky nemění, u plyných látek nelze změny objemu zanedbat.

Změna hodnoty Gibbsovy funkce jednoho molu látky s tlakem je dána rovnicí

$$d\bar{G} = \bar{V}dp \quad (1.27)$$

Pokud se jedná o ideální plyn, pak nelze objem považovat za konstantní a je třeba dosadit ze stavové rovnice ideálního plynu

$$\bar{V} = \frac{RT}{p} \quad (1.28)$$

a změnu Gibbsovy funkce jednoho molu látky s tlakem zjistit integrací rovnice (1.27) v příslušném tlakovém rozmezí. Jako výchozí byl vzat standardní tlak p°

$$\int_{\bar{G}_{p^\circ}}^{\bar{G}_p} d\bar{G} = RT \int_{p^\circ}^p \frac{dp}{p} \quad (1.29)$$

$$\bar{G}_p = \bar{G}_{p^\circ} + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (1.30)$$

Hodnota Gibbsovy funkce jednoho molu látky je rovna jejímu chemickému potenciálu a tak je chemický potenciál plynu při tlaku p roven hodnotě

$$\mu_{A,p}^\circ = \mu_{A,p^\circ}^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (1.31)$$

kde $\mu_{A,p}^\circ$ je chemický potenciál čistého plynu při tlaku p . Pokud je plyn ve směsi, pak kromě závislosti chemického potenciálu plynu na tlaku přistupuje ještě jeho závislost na vlastní koncentraci plynu

$$\mu_{A,p} = \mu_{A,p}^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p} = \mu_{A,p}^\circ + RT \ln \pi_A \quad (1.32)$$

kde p_A je tlak plynu ve směsi plynů při celkovém tlaku p a podíl obou tlaků je parciální tlak π_A , který je roven molárnímu zlomku plynu ve směsi. Dosazením za chemický potenciál čistého plynu A při tlaku p do rovnice (1.32) z rovnice (1.31) dostáváme

$$\mu_{A,p} = \mu_{A,p^\circ}^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln \pi_A = \mu_{A,p^\circ}^\circ + RT \ln \pi_A \frac{p}{p^\circ} \quad (1.33)$$

V logaritmickém členu je tedy při jiném než standardním tlaku p° součin parciálního tlaku plynu A ve směsi a násobku standardního tlaku. Pro standardní podmínky SATP (Standard Ambient

Temperature and Pressure) je standardní tlak 100 kPa. Pro výpočet chemického potenciálu plynu při celkovém tlaku p je možné použít vztah (1.33) nebo po další úpravě

$$\mu_{A,p} = \mu_{A,p^\circ}^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \frac{p_A}{p} = \mu_{A,p^\circ}^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \quad (1.34)$$

kde p_A je tlak plynu A a p° je standardní tlak. Při dosazení do předchozích vztahů odvození rovnovážné konstanty zůstane rovnovážná konstanta K stejná, změna tlaku se však projeví zprostředkovaně přes chemický potenciál plynu.

Typickým příkladem, kdy zůstává rovnovážná konstanta působením tlaku stejná, ale změní se rovnovážné koncentrace, je rozpouštění plynů ve vodě. Rovnováha plynu mezi vodnou a plynnou fází



je dána rovnovážnou konstantou

$$K_H = \frac{a_A(aq)}{a_A(g)} = \frac{a_A(aq)}{f_A} \quad (1.36)$$

kde $a_A(aq)$ je rozpuštěného aktivita plynu ve vodné fázi a $a_A(g)$ je aktivita plynu v plynné fázi, která je rovna jeho fugacitě. V případě ideálního chování je pak fugacita plynu přímo rovna jeho parciálnímu tlaku tj. jeho podílu na celkovém tlaku

$$K_H = \frac{a_A(aq)}{\pi_A} \quad (1.37)$$

Pokud bude celkový tlak plynné fáze jiný, než standardní, změní se i tlak plynu A a je třeba jej započítat do rovnováhy. Pak se výraz ve jmenovateli v souladu s výrazem pro chemický potenciál plynu v rovnici (1.33) změní na

$$K_H = \frac{a_A(aq)}{\pi_A \frac{p}{p^\circ}} \quad (1.38)$$

Například při tlaku 1 MPa (desetinásobek standardního tlaku) se i aktivita rozpuštěného plynu zvýší desetkrát tak, aby hodnota Henryho rovnovážné konstanty zůstala stejná.

Skutečným důvodem není udržení rovnovážné konstanty, ale dosažení minimální hodnoty Gibbsovy funkce tj. maximální entropie systému. Význam změny celkového tlaku v systému s plynnou fází znovu lépe vysvitne, pokud podle výše uvedeného schématu znovu odvodíme výraz pro rovnovážnou konstantu rozpouštění plynu ve vodné fázi. Hodnota Gibbsovy reakční funkce systému ΔG_r pro reakci rozpouštění plynu (1.35) je v souladu s rovnicí (1.6)

$$\Delta G_r = \bar{G}_{A,aq}^\circ + RT \ln a_{A,aq} - \left(\bar{G}_{A,g}^\circ + RT \ln a_{A,g} \right) \quad (1.39)$$

Aktivita rozpuštěného plynu je v ideálním případě rovna přímo jeho koncentraci (molalita nebo molarita). Aktivita jednoho molu plynu v plynné fázi je rovna jeho fugacitě, v ideálním případě jeho parciálnímu tlaku π_A (podílu tlaku plynu A na celkovém tlaku při standardním celkovém tlaku p_A/p°). Dosazením do rovnice (1.39) dostáváme pro hodnotu Gibbsovy reakční funkce vztah

$$\Delta G_r = \bar{G}_{A,aq}^\circ + RT \ln a_{A,aq} - \left(\bar{G}_{A,g}^\circ + RT \ln \pi_A \right) \quad (1.40)$$

Pokud se celkový tlak plynu změní ze standardního tlaku p° na tlak p , pak se hodnota Gibbsovy funkce plynu změní podle rovnice (1.30) a rovnice (1.40) přejde na tvar

$$\Delta G_r = \bar{G}_{A,aq}^\circ + RT \ln a_{A,aq} - \left(\bar{G}_{A,g}^\circ + RT \ln \pi_A + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \right) \quad (1.41)$$

Další úpravou pak

$$\Delta G_r = \bar{G}_{A,aq}^\circ - \bar{G}_{A,g}^\circ + RT \ln a_{A,aq} - RT \ln \pi_A - RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (1.42)$$

$$\Delta G_r = \Delta \bar{G}_r^\circ + RT \ln \frac{a_{A,aq}}{\pi_A \frac{p}{p^\circ}} \quad (1.43)$$

Rovnováhy je dosaženo při minimální hodnoty Gibbsovy funkce systému, kdy je Gibbsova reakční funkce rovna nule

$$\Delta G_r = 0 = \Delta \bar{G}_r^\circ + RT \ln \frac{a_{A,aq}}{\pi_A \frac{p}{p^\circ}} = \Delta \bar{G}_r^\circ + RT \ln K \quad (1.44)$$

Tím jsme prověřili, že vyjádření koncentrace plynu v Henryho rovnovážné konstantě rozpouštění plynů je správné

$$K_H = \frac{a_A(aq)}{\pi_A \frac{p}{p^\circ}} \quad (1.45)$$

Ve jmenovateli, který vyjadřuje koncentraci plynu A v plynné fázi, můžeme použít buď výrazu

$$\pi_A \frac{p}{p^\circ} \quad (1.46)$$

což je součin parciálního tlaku plynu A ve směsi (jeho podíl na celkovém tlaku p_A/p°) a celkové tlaku vyjádřeného jako násobek standardního tlaku p° (100 kPa), nebo po další úpravě

$$\pi_A \frac{p}{p^\circ} = \frac{p_A}{p} \frac{p}{p^\circ} = \frac{p_A}{p^\circ} \quad (1.47)$$

což je podíl absolutního tlaku plynu A a standardního tlaku p° .