C7790
Počítačová chemie a molekulové modelování I

C7800 Počítačová chemie a molekulové modelování I - cvičení

5. Rovnováha

Petr Kulhánek

kulhanek@chemi.muni.cz

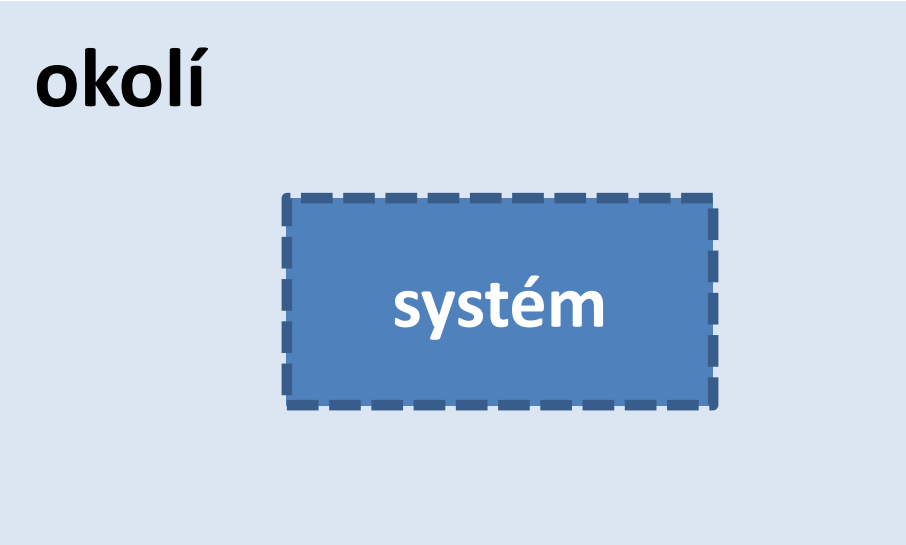
Národní centrum pro výzkum biomolekul, Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno

Termodynamika

Aneb co byste již měli znát ….

Systém a jeho okolí

systém - část prostoru a jeho hmotná náplň, která je předmětem termodynamické úvahy



systém je od okolí oddělen **skutečnými** nebo **smyšlenými** stěnami

izolovaný systém nepřijímá ani nepředává okolí hmotu ani energii

uzavřený systém nepřijímá ani nepředává okolí hmotu, může s ním však vyměňovat energii

otevřený systém může s okolím vyměňovat hmotu i energii

Stav a vlastnosti systému

Stav systému je určen, pokud jsou známy všechny vlastnosti, nutné k jeho úplnému termodynamickému popisu.

Termodynamické vlastnosti systému jsou **stavovými funkcemi**. Jejich hodnoty nezávisí na cestě po níž se systém do daného stavu dostal.

Termodynamické vlastnosti se děli do dvou skupin, na vlastnosti **extensivní** a **intensivní**.

Extensivní vlastnosti závisí na hmotě systému a jsou aditivní. Hodnota extensivní vlastnosti je rovna součtu hodnot jednotlivých částí, ze kterých je systém složen. Příkladem je hmotnost, energie, objem.

Intensivní vlastnosti nezávisí na velikosti ani hmotě systému a jsou tedy neaditivní. Příkladem je teplota, tlak, koncentrace.

Termodynamický děj a rovnováha

Termodynamický děj odpovídá změně stavu systému. Může se jednat o změnu objemu, teploty, tlaku, změnu skupenství nebo změnu způsobenou chemickou reakcí.

Termodynamická rovnováha je stav, při kterém se v čase nemění žádná stavová veličina systému. (V systému mohou stále probíhat chemické či jiné přeměny. Ty však musí probíhat v součinnosti tak, že ve výsledku nemají na stav systému vliv.)

Termodynamické věty:

0. věta	o termodynamické rovnováze více systémů
1. věta	zákon zachování energie
2. věta	o samovolnosti dějů
3. věta	o absolutní entropii

První věta

Postuluje vnitřní energii jako stavovou veličinu pro jejíž změnu platí:

$$dU = đQ + đW$$

změna vnitřní energie systému

teplo vyměněné s okolím (forma energie)

vykonaná práce (forma energie)

Jedná se o zobecnění zákona zachování energie na disipativní systémy, tj. takové systémy, které se svým okolím vyměňují teplo a práci.

d úplný diferenciál (U je funkcí vlastností systému, **stavová funkce**)

$đ$ neúplný diferenciál (Q a W není funkcí vlastností systému, **nejedná se o stavové veličiny**, jedná se o procesní změny veličiny)

Znaménková konvence pro změnu energie:

+ (kladná) - systém energii přijímá

- (záporná) - systém energii uvolňuje

Druhá věta

Postuluje entropii systému **S** jako stavovou veličinu pro jejíž změnu platí:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

vratný děj

$$dS > \frac{đQ}{T}$$

nevratný děj (spontánní, samovolný)

Nejdůležitější postulát termodynamiky, který hovoří o směru, kterým plyne čas. Směr času je dán plynutím nevratných dějů.

Pro izolovaný systém je směr plynutí času totožný s nárůstem entropie.

Samovolné děje jsou doprovázeny nárůstem entropie.

V izolovaném systému entropie roste až do dosažení rovnováhy, kdy dosáhne maximální, konstantní hodnoty.

Samovolnost dějů

Aneb co byste již měli znát ….

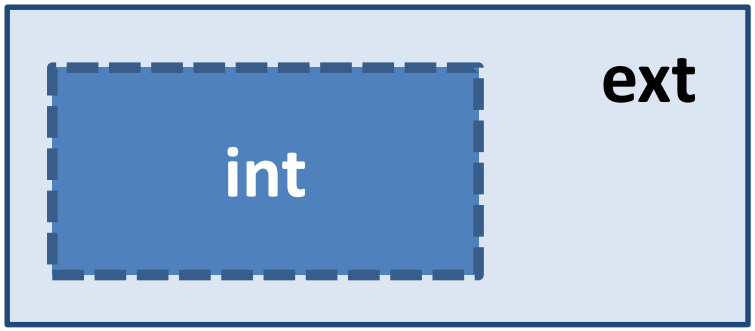
Entropie a samovolnost

$$dS \geq 0$$

nevratný děj (spontánní, samovolný)

Pro izolovaný systém je směr plynutí času totožný s nárůstem entropie.

V izolovaném systému entropie roste až do dosažení rovnováhy, kdy dosáhne maximální, konstantní hodnoty.



~~ΔS_{int}~~

Znalost změny entropie vnitřního systému (int, systému zájmu) není dostačující k posouzení toho, zda-li bude změna probíhat samovolně. Je nutné posoudit změnu entropie **systému včetně jeho okolí**.

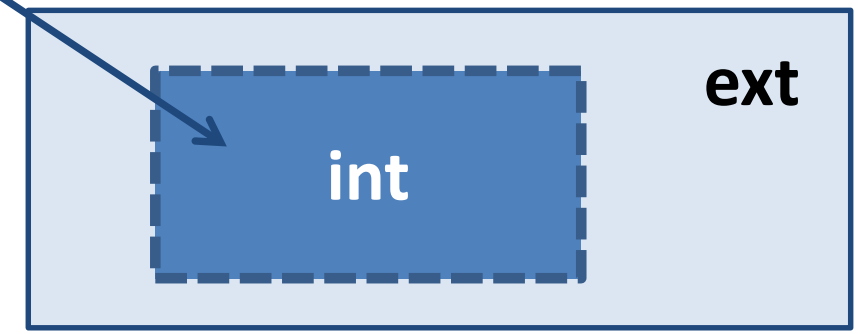
Volná energie a samovolnost děje

Existuje veličina, která je vlastností vnitřního systému, ale je zároveň schopná popsat změnu entropie systému včetně jeho okolí?

Samovolný proces:

$$\Delta S_{ext} + \Delta S_{\text{int}} \geq 0$$

známe, jedná se o vlastnost systému a souvisejícího děje



Volná energie a samovolnost děje

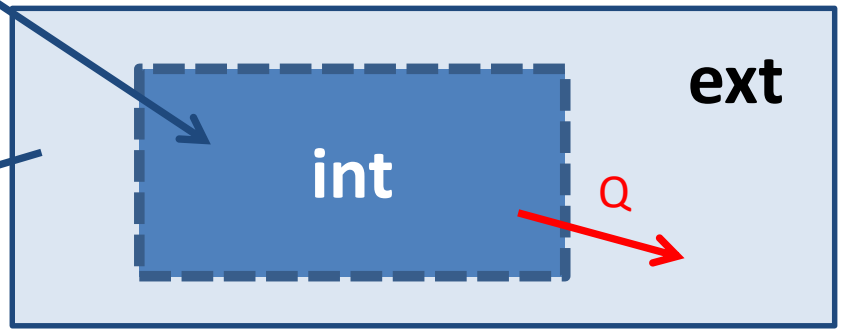
Existuje veličina, která je vlastností vnitřního systému, ale je zároveň schopná popsat změnu entropie systému včetně jeho okolí?

Samovolný proces:

$$\Delta S_{ext} + \Delta S_{\text{int}} \geq 0$$

známe, jedná se o vlastnost systému a souvisejícího děje

int a ext jsou v tepelné rovnováze



$$\Delta S_{ext} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

pro isotermický proces

Čemu se rovná Q?

Volná energie a samovolnost děje

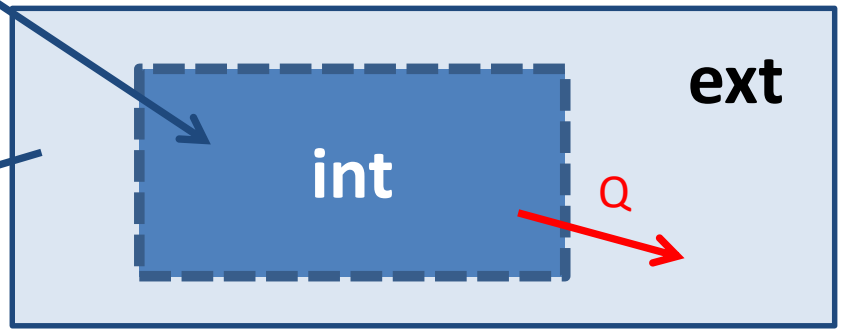
Existuje veličina, která je vlastností vnitřního systému, ale je zároveň schopná popsat změnu entropie systému včetně jeho okolí?

Samovolný proces:

$$\Delta S_{ext} + \Delta S_{\text{int}} \geq 0$$

známe, jedná se o vlastnost systému a souvisejícího děje

int a ext jsou v tepelné rovnováze



$$\Delta S_{ext} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{int}}}{T}$$

známe, jedná se o vlastnost systému a souvisejícího děje

pro isotermický a isobarický proces

Volná energie a samovolnost děje

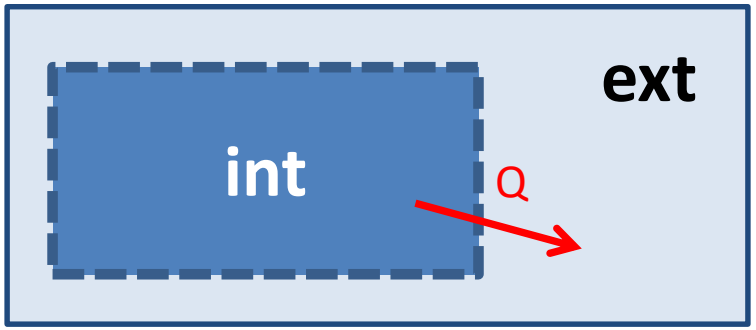
Pro izolovaný systém (druhý zákon):

$$\Delta S_{\text{int}} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

$$\Delta S_{int} - \frac{\Delta H_{int}}{T} \geq 0$$

$$T\Delta S_{\text{int}} - \Delta H_{\text{int}} \geq 0$$

int a ext jsou v tepelné rovnováze



$$\Delta G_{\text{int}} = \Delta H_{\text{int}} - T\Delta S_{\text{int}} \leq 0$$

Volná energie a samovolnost děje

pro přeměnu za konstantní teploty a tlaku

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

spontánní děj
samovolný děj

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

systém je v rovnováze

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

nespontánní děj
nesamovolný děj

Změna Gibbsovy energie naznačuje, zda-li děj může nastat samovolně. Neurčuje však v jakém čase se vlastní přeměna uskuteční.

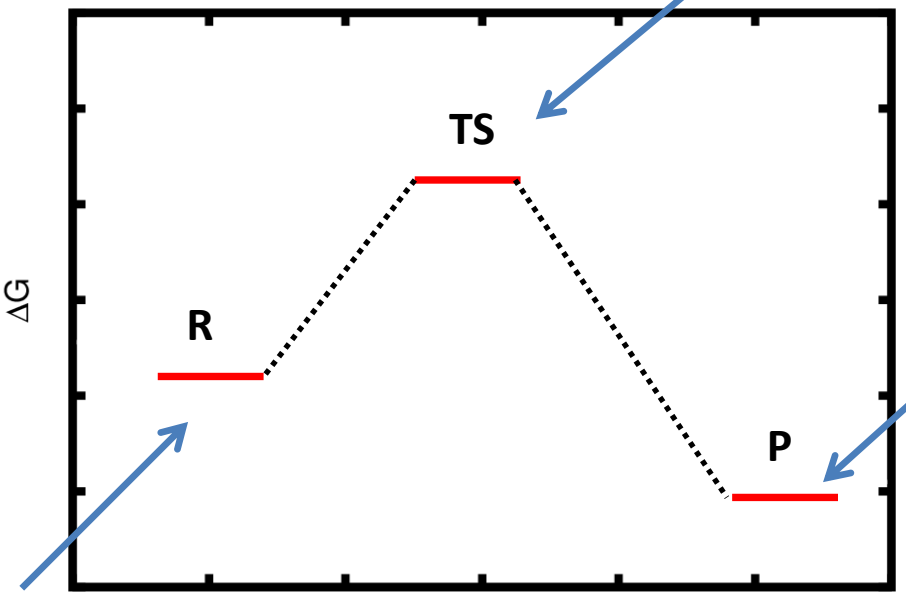
Chemický proces

Aneb co byste již měli znát ….

Termodynamika chemického procesu

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

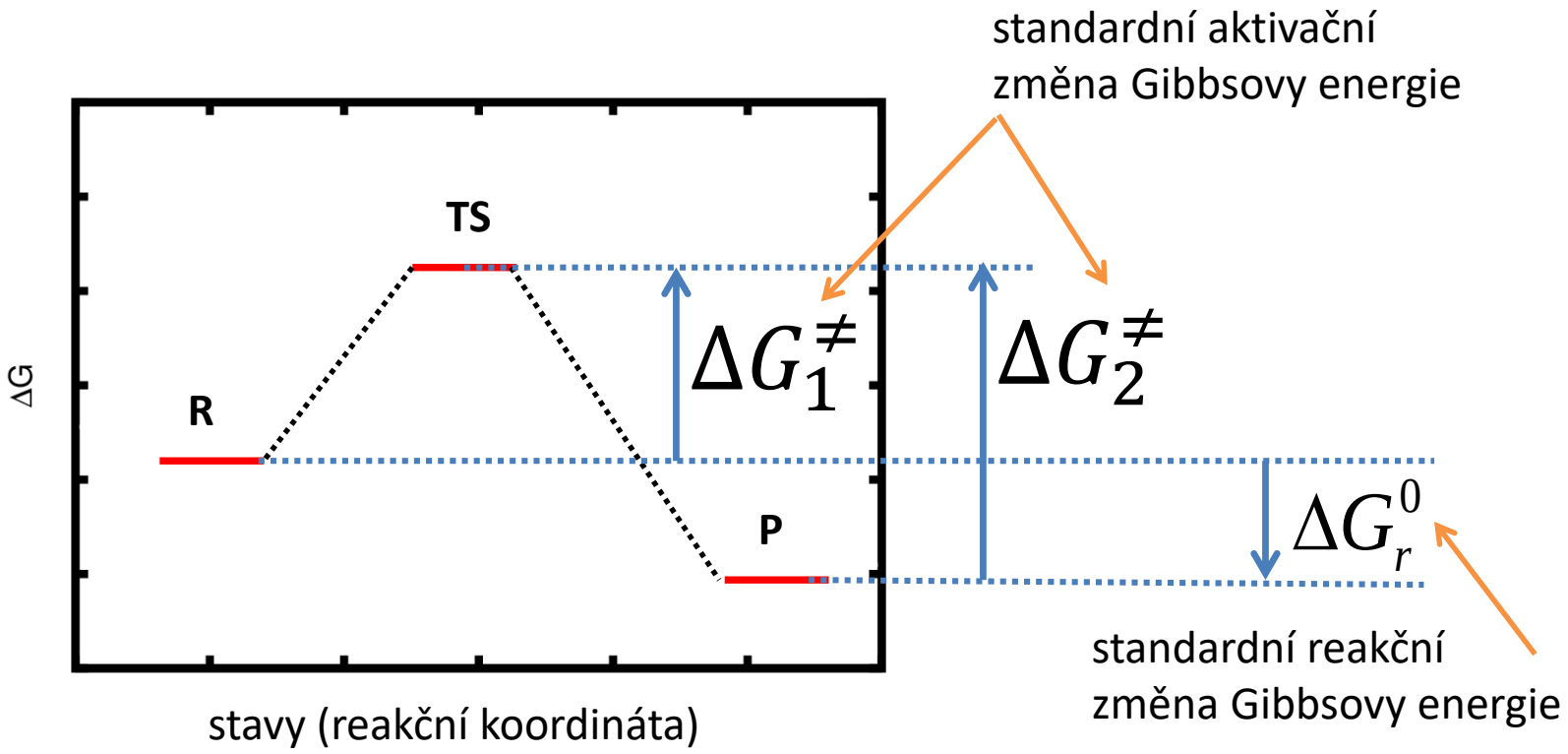
a, b, c, d – stechiometrické koeficienty



Termodynamika chemického procesu

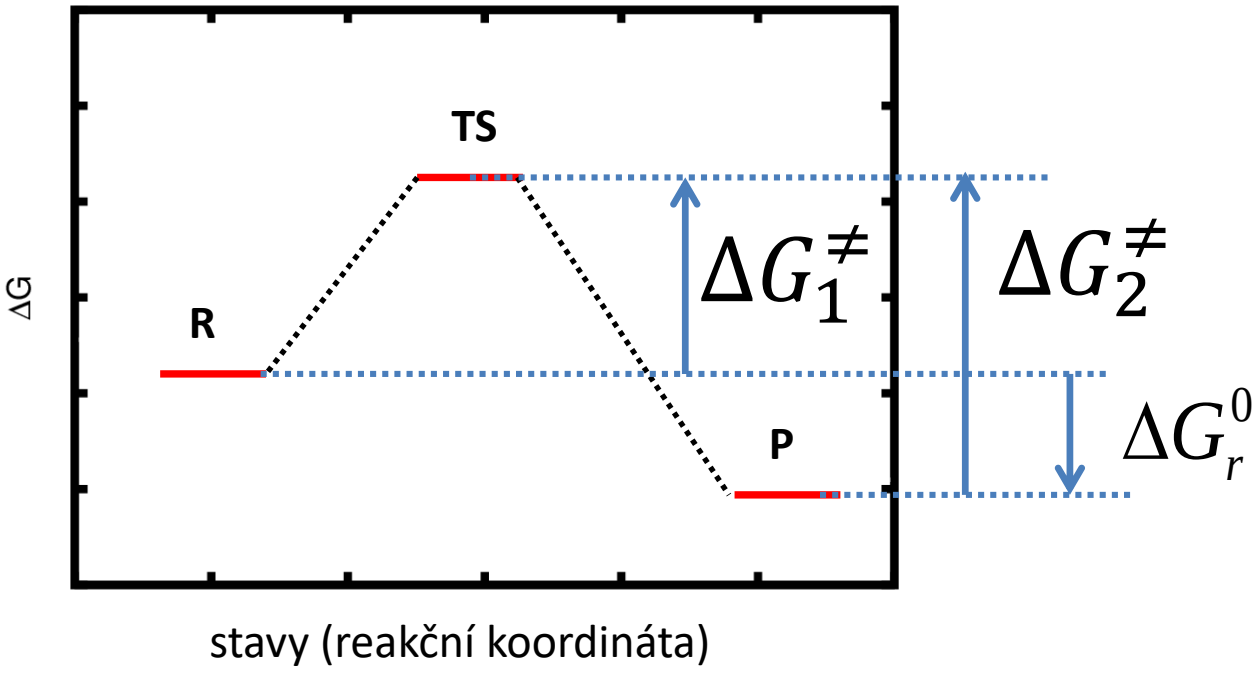
$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

1 – dopředná reakce
2 – zpětná reakce



Termodynamika chemického procesu

$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$



Termodynamický cyklus

$$\Delta G_1^{\neq} - \Delta G_2^{\neq} - \Delta G_r^0 = 0$$

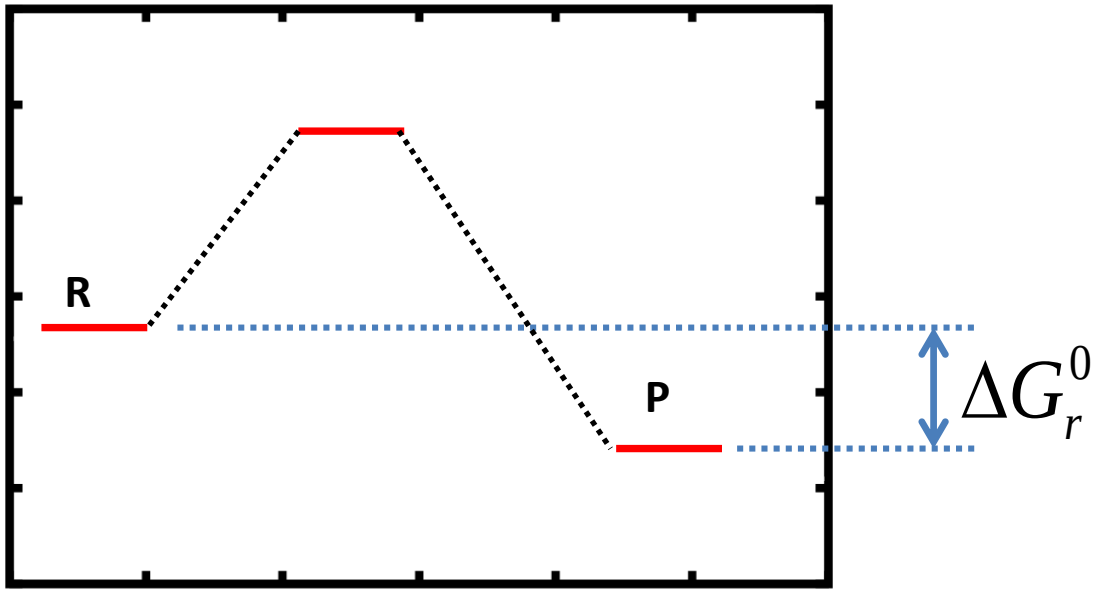
$$\Delta G_r^0 = \Delta G_1^{\neq} - \Delta G_2^{\neq}$$

Rovnováha

Aneb co byste již měli znát ….

Rovnováha - souhrn

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$



standardní reakční Gibbsova energie

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

rovnovážná konstanta

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

aktivity koncentrace

za rovnováhy (r)

Rovnováha obecně - souhrn

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

$$K = \frac{\{C\}_r^c \{D\}_r^d}{\{A\}_r^a \{B\}_r^b} \approx \frac{[C]_r^c [D]_r^d}{[A]_r^a [B]_r^b} = \prod_i [X_i]_r^{\nu_i}$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K = c\Delta G_{f,C}^0 + d\Delta G_{f,D}^0 - (a\Delta G_{f,A}^0 + b\Delta G_{f,B}^0)$$

např. standardní slučovací (f=formation) Gibbsova energie

Jak jsou definovány standardní slučovací Gibbsovy energie?
Jaké referenční stavy jsou použity?

Chemická přeměna

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Reakcí látek A a B vznikají látky C a D a naopak, tj. reakcí látek C a D vznikají látky A a B. Oba děje (dopředná a zpětná reakce) probíhají tak dlouho, dokud se změny v obou směrech nevyrovnají a není tak **dosaženo rovnováhy**.

Principální otázky:

- **Jaké je složení reakční směsi v rovnováze a čím je určeno?**
- Jakým způsobem je možné ovlivnit složení reakční směsi v rovnováze?

Průběh reakce

Průběh reakce je možné popsat pomocí **rozsahu reakce**, který zohledňuje stechiometrii přeměny.

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

Rozsah reakce ξ je definován jako změna látkového množství dané látky v poměru k jejímu stechiometrickému koeficientu:

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\upsilon_i}$$

Znaménková konvence pro ν_i

koncový stav – kladná hodnota

výchozí stav – záporná hodnota

Příklad: počáteční stav: $n_{0,A}$; $n_{0,B}$

$$\xi = \frac{n_A - n_{0,A}}{-a} = \frac{n_B - n_{0,B}}{-b} = \frac{n_C}{c} = \frac{n_D}{d}$$

Gibbsova energie reakční směsi

Gibbsova energie reakční směsi je funkcí složení reakční směsi. Za **konstantní teploty a tlaku** je možné totální diferenciál Gibbsovy energii reakční směsi zapsat v následujícím tvaru:

$$dG(n_1, n_2, \ldots, n_N) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq n_i} dn_i$$

Derivace Gibbsovy energie podle látkového množství látky je velmi užitečná veličina, která se nazývá **chemický potenciál** μ_i :

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

n_i je látkové množství látky *i*

$$dG(n_1, n_2, \ldots, n_N) = \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i$$

Gibbsova energie reakční směsi

$$dG(n_1, n_2, \ldots, n_N) = \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i$$

Gibbsovu energii je vhodnější vyjádřit pomocí rozsahu reakce:

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\upsilon_i} \longrightarrow dn_i = \upsilon_i d\xi$$

$$dG = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \upsilon_i d\xi$$

Změna Gibbsovy energie je úměrná chemickému potenciálu interagujících látek:

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \upsilon_i$$

Chemický potenciál

Chemický potenciál je **stavová funkce**:

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

Chemický potenciál vyjadřuje snahu látky:

- reagovat s jinou látkou
- změnit svůj stav
- změnit své prostorové rozložení

Velikost chemického potenciálu :

- souvisí s vlastní podstatou látky
- souvisí s prostředím (teplota, tlak, koncentrace,...)
- **nesouvisí však** na podstatě látek, se kterými reaguje nebo na které se přeměňuje

Souvislost mezi chemickým potenciálem μ_i a aktivitou a_i látky:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Aktivita

Aktivita vyjadřuje efektivní množství látky vůči standardnímu stavu. **Jedná se o bezrozměrnou veličinu.**

plynné směsi $a_i = \frac{f_i}{p^0} \approx \frac{p_i}{p^0}$

f – fugacita
p – parciální tlak
c – molární koncentrace
γ – aktivitní koeficient

směs plynů
roztok

směs ideálních plynů
ideální roztok (zředěný roztok)

roztoky $a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^0} \approx \frac{c_i}{c^0}$

Standardní stav (IUPAC):

p^0 = 100 kPa

c^0 = 1 mol dm^{-3} = 1 M

pevné a kapalné látky za standardního stavu: $a_i = 1$

Důvodem pro zavedení aktivitního koeficientu (či fugacity) je udržení jednoduchého vztahu mezi aktivitou a chemickým potenciálem. Vztah pro chemický potenciál lze tedy brát jako vlastní definici aktivity:

$$a_i = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}}$$

Standardní chemický potenciál

Standardní chemický potenciál je změna Gibbsovy energie, která je spojena se vznikem jednoho molu látky ve standardním stavu. Změna Gibbsovy energie se nejčastěji vyjadřuje ve formě **standardní slučovací Gibbsovy energie**.

$$\mu_i^0 = \Delta G_{f,i}^0$$

Standardní slučovací Gibbsova energie je změna Gibbsovy energie, která odpovídá vzniku jednoho molu látky z jednotlivých **chemických prvků ve standardním stavu**. Chemické prvky ve standardním stavu mají nulovou slučovací Gibbsovu energii (jedná se o definici referenčního stavu).

Standardní stav (IUPAC):

p^0 = 100 kPa

c^0 = 1 mol dm^{-3} = 1 M

Gibbsova energie reakční směsi

Derivaci Gibbsovy energie podle rozsahu reakce je možné použít pro vyčíslení změny Gibbsovy energie, ke které dochází v průběhu reakce:

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \upsilon_i \xrightarrow{\text{integrace}} \Delta G = G(\xi') - G(0) = \int_0^{\xi'} \frac{dG}{d\xi} d\xi$$

Jaký má průběh hodnota ΔG?

Při vyjádření je nutné zohlednit fakt, že chemický potenciál jednotlivých látek závisí na jejich efektivním množství vůči standardnímu stavu, tj. na složení reakční směsi.

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \upsilon_i = \sum_{i=1}^{N} \upsilon_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_{i=1}^{N} a_i^{\upsilon_i}$$

standardní Gibbsova reakční energie

reakční kvocient

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

Změna G v průběhu přeměny

Příklad:

$$\mathbf{A} \rightleftharpoons \boldsymbol{B}$$

$$\xi = \frac{n_A - n_{0,A}}{-1} = \frac{n_B}{1} \qquad Q = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\xi}{n_{0,A} - \xi}$$

- za konstantního objemu
- aktivitní koeficienty jsou 1

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r^0 + RT \ln Q = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{\xi}{n_{0,A} - \xi}$$

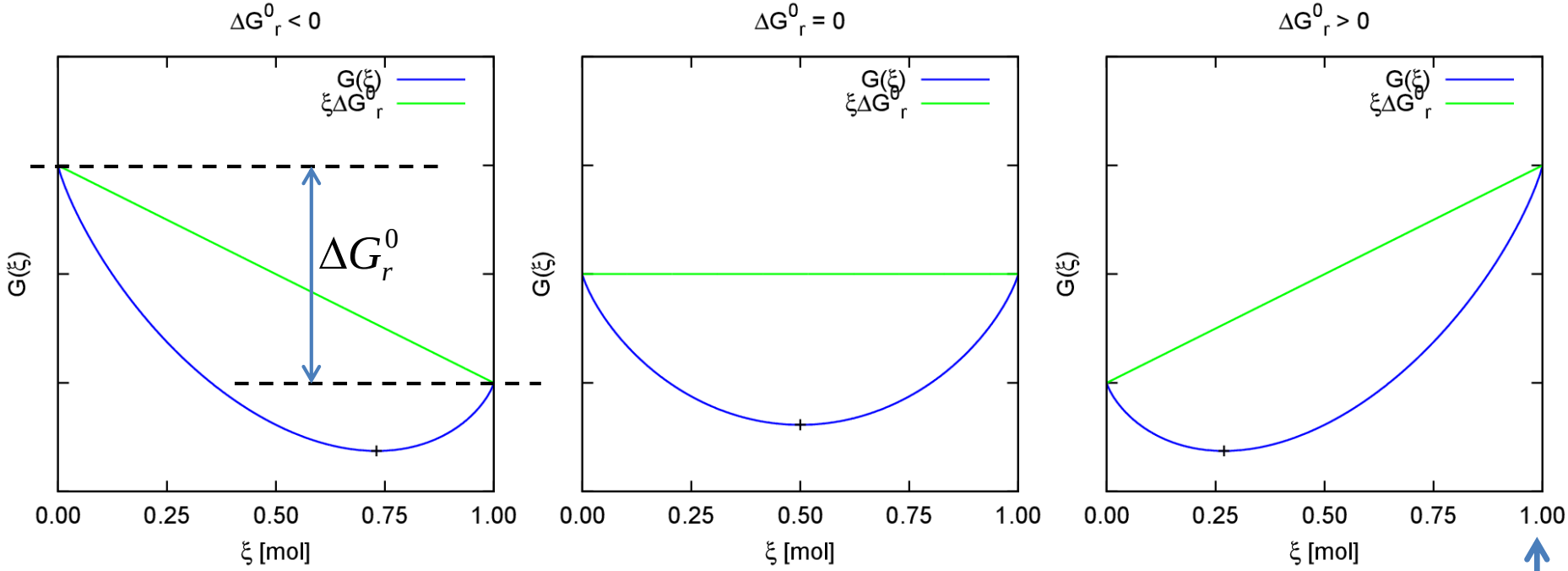
Výsledek:

$$G(\xi) = \int_0^{\xi} \frac{dG}{d\xi} d\xi + G(0) = \Delta G_r^0 \xi + RT \left\{ \xi \ln \xi - \left(\xi - n_{0,A}\right) \ln\left(n_{0,A} - \xi\right) - n_{0,A} \ln n_{0,A} \right\} + G_A^0$$

Změna G v průběhu přeměny

$$\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$$

$$G(\xi) = \xi\Delta G_r^0 + RT\left\{\xi\ln\xi - (\xi - n_{0,A})\ln(n_{0,A} - \xi) - n_{0,A}\ln n_{0,A}\right\} + G_A^0$$

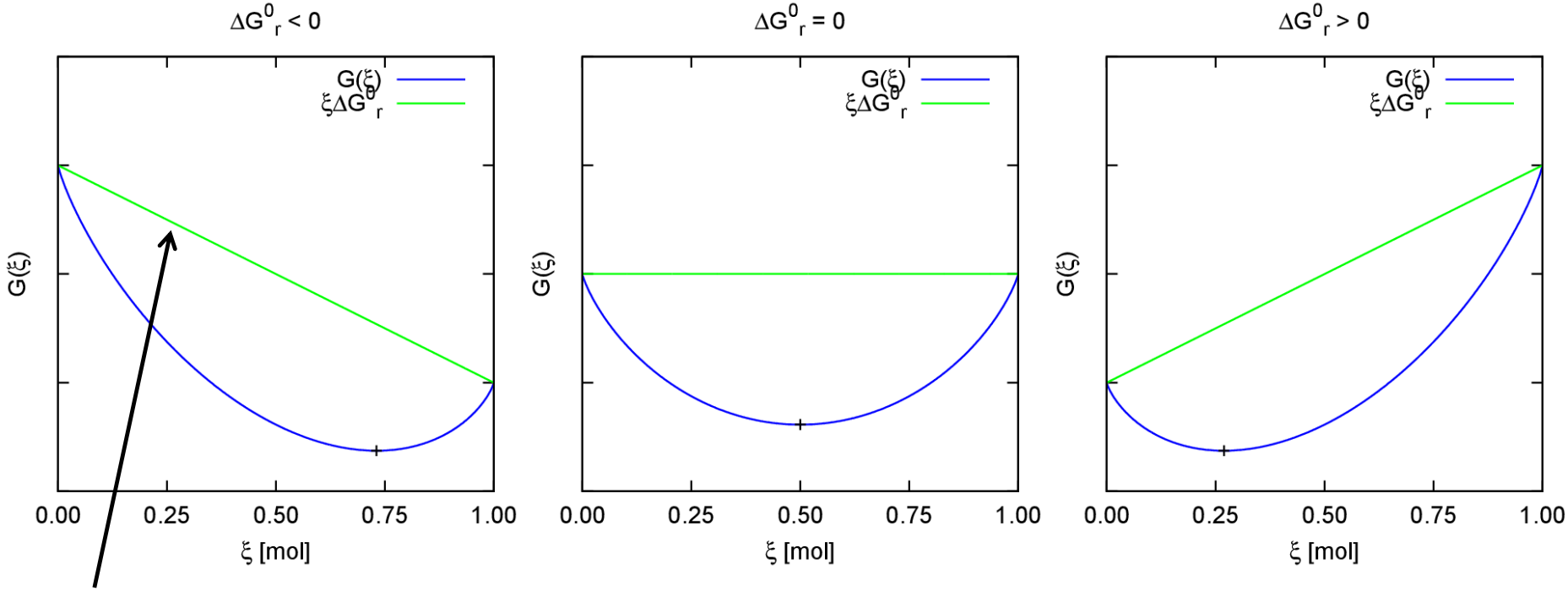


pouze pro danou reakci a $n_{0,A}$ = 1.0 mol

Změna G v průběhu přeměny

$$\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$$

$$G(\xi) = \xi \Delta G_r^0 + RT\left\{\xi \ln \xi - \left(\xi - n_{0,A}\right)\ln\left(n_{0,A} - \xi\right) - n_{0,A} \ln n_{0,A}\right\} + G_A^0$$

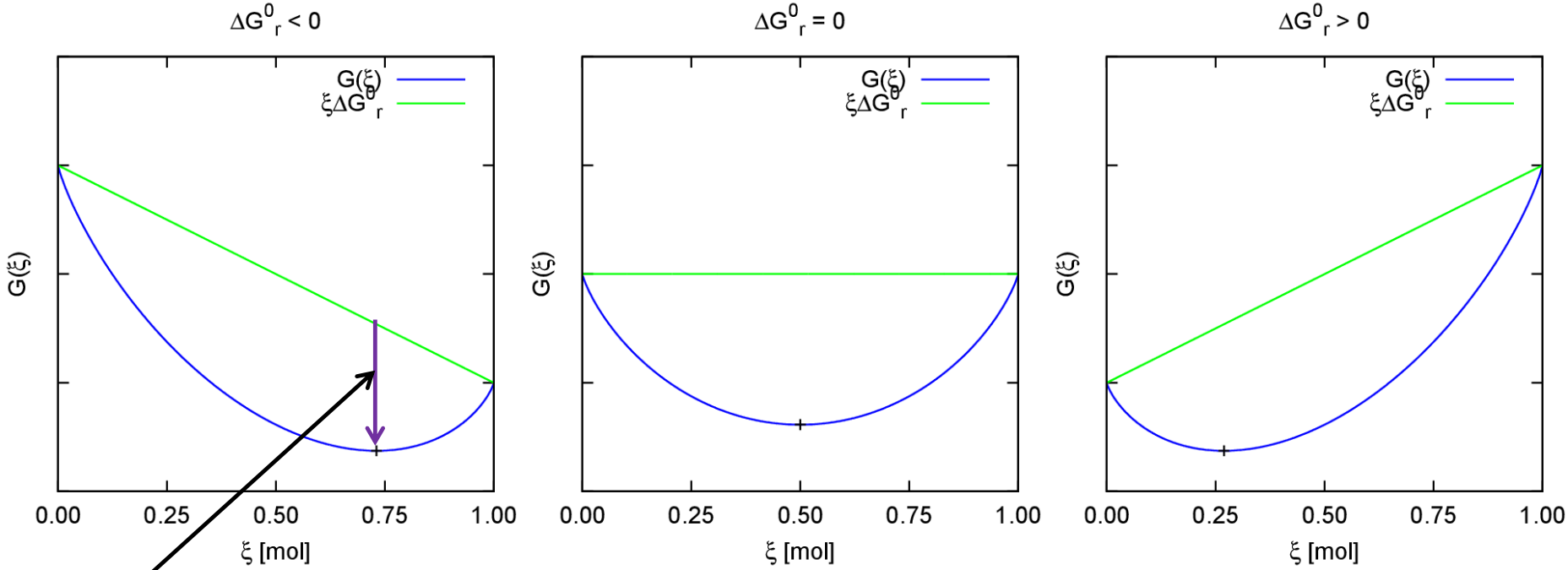


změna Gibbsovy energie v důsledku reakce (jedná se o Gibbsovu energii jednotlivých látek ve standardním stavu v množství určeném rozsahem reakce)

Změna G v průběhu přeměny

$$\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$$

$$G(\xi) = \xi\Delta G_r^0 + RT\left\{\xi\ln\xi - (\xi - n_{0,A})\ln(n_{0,A} - \xi) - n_{0,A}\ln n_{0,A}\right\} + G_A^0$$

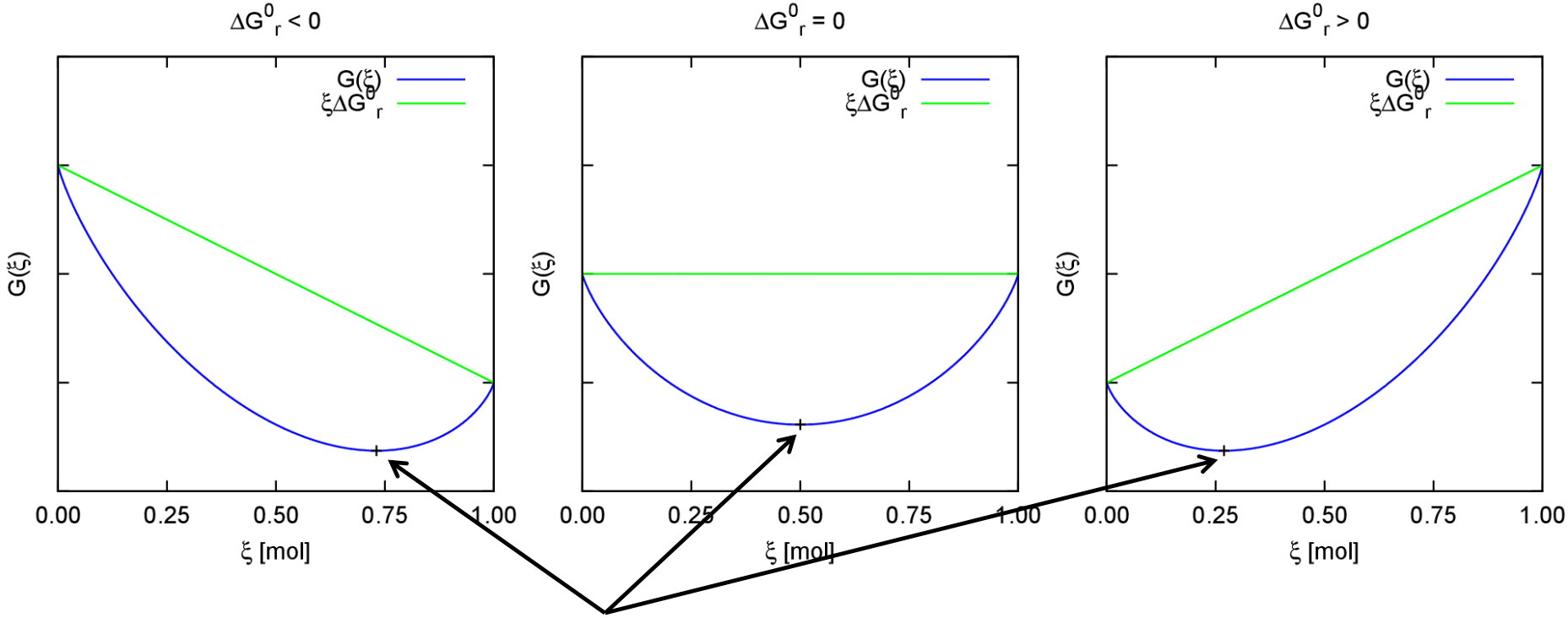


směšovací Gibbsova energie (Gibbsova energie, která se uvolní v důsledku smísení látek ve standardním stavu v množství určeném rozsahem reakce)

Změna G v průběhu přeměny

$$\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$$

$$G(\xi) = \xi \Delta G_r^0 + RT\left\{\xi \ln \xi - (\xi - n_{0,A}) \ln (n_{0,A} - \xi) - n_{0,A} \ln n_{0,A}\right\} + G_A^0$$



lokální extrém (minimum) – určuje složení reakční směsi v rovnováze

Kvalitativní závěry

- Změna Gibbsovy energie je složena ze dvou příspěvků:
    a) "reakčního"
    b) "směšovacího"
- Změna Gibbsovy energie směrem z výchozího nebo koncového stavu do rovnováhy je vždy záporná, jedná se tedy o samovolný děj. A to i tehdy, pokud je standardní Gibbsova reakční energie nulová nebo kladná.
- Existuje pouze jeden lokální extrém (minimum) funkce Gibbsovy energie na rozsahu reakce, který odpovídá stavu rovnováhy.

Nalezení extrému

V lokálním extrému nabývá derivace funkce nulové hodnoty:

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r^0 + RT \ln Q_r = 0$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln Q_r = -RT \ln K$$

Rovnovážná konstanta K je bezrozměrná veličina, která odpovídá reakčnímu kvocientu ve stavu rovnováhy. Hodnota rovnovážné konstanty **je závislá pouze na podstatě reakce, teplotě a definici standardního stavu, nezávisí však na výchozím složení reakční směsi.**

$$K = \prod_{i=1}^{N} a_{r,i}^{\upsilon_i}$$

Znaménková konvence pro ν_i

koncový stav – kladná hodnota

výchozí stav – záporná hodnota

za rovnováhy (r)

Příklad

$$K = \prod_{i=1}^{N} a_{r,i}^{\upsilon_i}$$

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

$$K = a_{r,A}^{-a} a_{r,B}^{-b} a_{r,C}^{c} a_{r,D}^{d} = \frac{a_{r,C}^{c} a_{r,D}^{d}}{a_{r,A}^{a} a_{r,B}^{b}} = \frac{\{C\}_r^c \{D\}_r^d}{\{A\}_r^a \{B\}_r^b} \approx \frac{[C]_r^c [D]_r^d}{[A]_r^a [B]_r^b}$$

bezrozměrné

!!! má rozměr !!!

kompatibilní jsou pouze hodnoty uvedené v $(\mathrm{mol\ dm^{-3}})^n$, kde *n* je suma stechiometrických koeficientů v znaménkové konvenci (dáno definicí standardního stavu pro roztoky)

za rovnováhy (r)

Závěr

- Rovnovážná konstanta je při dané teplotě a definici standardního stavu určena pouze standardní reakční Gibbsovou energií:

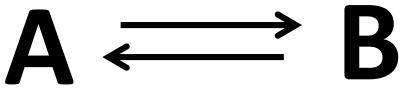
$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

- Standardní reakční Gibbsova energie odpovídá přeměně výchozího stavu na koncový, což je hypotetický děj, ke kterému ve skutečnosti nedochází.
- Při ustanovování rovnováhy z výchozího nebo koncového stavu, je změna Gibbsovy energie vždy záporná bez ohledu na to, jestli je standardní reakční Gibbsova energie nulová či kladná.
- Reakce tedy probíhají z výchozího nebo koncového stavu do rovnováhy vždy spontánně.

Domácí úkoly

Domácí úloha I

1. Určete rovnovážné složení reakční směsi za standardních podmínek pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že standardní Gibbsova reakční energie je 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 a 10 kcal/mol. Výchozí látkové množství látky A je 0,001 mol. Objem reakční směsi, který je během reakce neměnný, je 1 litr. Dále určete rozsah reakce a poměr koncentrací látky B k látce A. Výsledky diskutuje.



2. Určete rovnovážné složení reakční směsi za standardních podmínek pro níže uvedenou reakci za předpokladu, že standardní Gibbsova reakční energie je 10 kcal/mol. Výchozí látkové množství látky A je 0,001 mol a látky B je 10^{-5} mol. Objem reakční směsi, který je během reakce neměnný, je 1 litr. Určete rozsah reakce.