



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLMOUCI

Fyzikální chemie 1 KFC/FC1

6. Rovnováhy

Karel Berka

Osnova

- Úvodní informace
- Struktura hmoty
- Interakce hmoty se zářením
- Soubory atomů – plyny, kapaliny, pevné látky
- Termodynamika
- Chemické rovnováhy
- Chemická kinetika
- (Fázové rovnováhy, Elektrochemie, Koloidní chemie) => FC2

Opakování z termodynamiky

- Termodynamické potenciály – **U, H, F, G**
- **Gibbsova** a Helmholtzova energie – max. (neobjemová) práce
 - **Vztah k entropii:**
 - $dG = dH - TdS$
 - $dF = dU - TdS$
 - Vztah k rovnováze
 - $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
- **Chemický potenciál a aktivita**
$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Typy rovnováh

Jaké rovnováhy známe?

Typy rovnováh

- **Statická rovnováha**

- Nemění se stav systému a nedochází ani k jeho vnitřním změnám
 - Kladka

- **Dynamická rovnováha**

- Nemění stav systému, avšak dochází k vnitřním změnám tohoto systému
 - zvratná chemická reakce

Statické rovnováhy

- Nemění se stav systému a nedochází ani k jeho vnitřním změnám.

- Rovnováha **sil** na kladce

$$dU = dG = \dots = \dots + F_1 ds_1 + F_2 ds_2 = 0$$

$$ds_1 = -ds_2 \quad \longrightarrow \quad F_1 ds - F_2 ds = 0 \quad \longrightarrow \quad \mathbf{F_1 = F_2}$$

- Rovnováha **tlaku** mezi spojenými nádobami

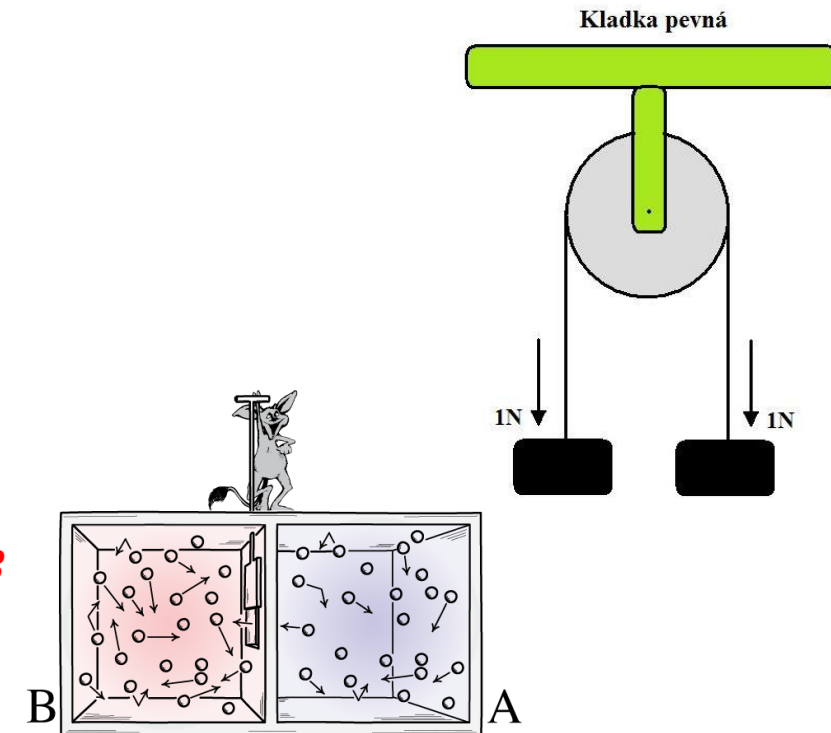
$$dF = -SdT - p_A dV_A - p_B dV_B = 0$$

$$dV_A = -dV_B \quad \longrightarrow \quad p_A dV - p_B dV = 0 \quad \longrightarrow \quad \mathbf{p_A = p_B}$$

- Rovnováha **teplot**

$$dU = T_1 dS_1 - T_2 dS_2 - p dV = 0$$

$$\text{celková } dS = 0 \quad \longrightarrow \quad T_1 dS - T_2 dS = 0 \quad \longrightarrow \quad \mathbf{T_1 = T_2}$$



Dynamické rovnováhy

- Chemické rovnováhy

- Zvratné chemické reakce

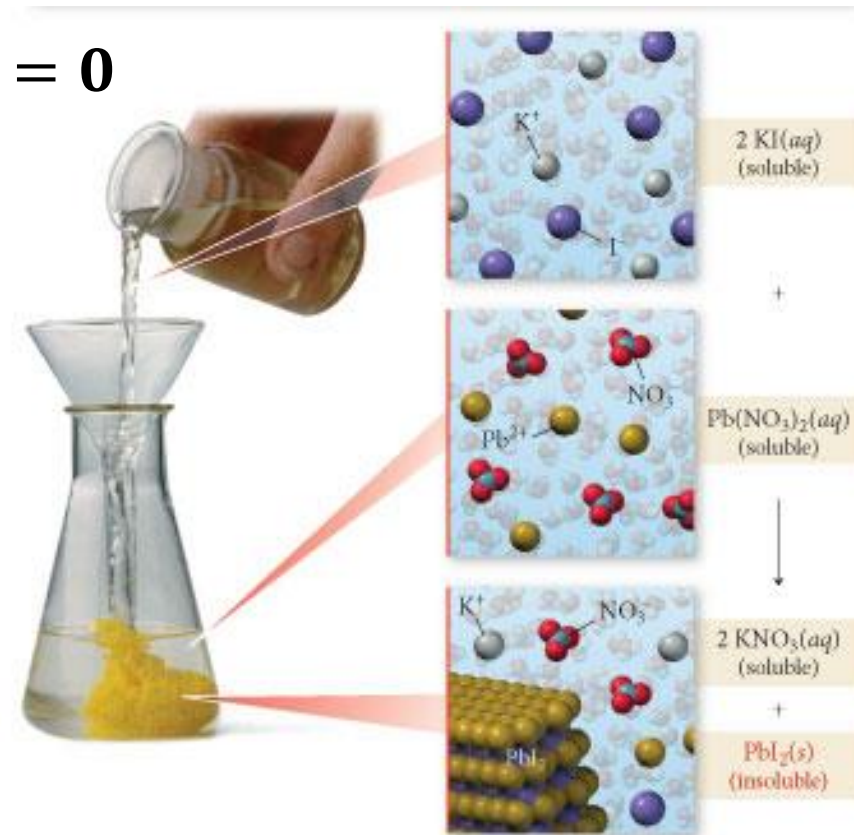
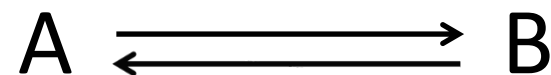
$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$-dn_A = dn_B \longrightarrow \mu_B dn_B - \mu_A dn_A = (\mu_B - \mu_A) dn_A = 0$$

$$\longrightarrow \mu_A = \mu_B$$

- Fyzikálně chemické rovnováhy

- Osmóza
- Fázové rovnováhy
- Rozpouštění, etc.





Univerzita Palackého
v Olomouci

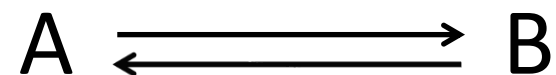


KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Chemická rovnováha

Dynamická rovnováha zvratných chemických reakcí

Chemická rovnováha



$$dG = -TdS + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

Rovnováha: $(\mu_B - \mu_A)dn_A = 0$

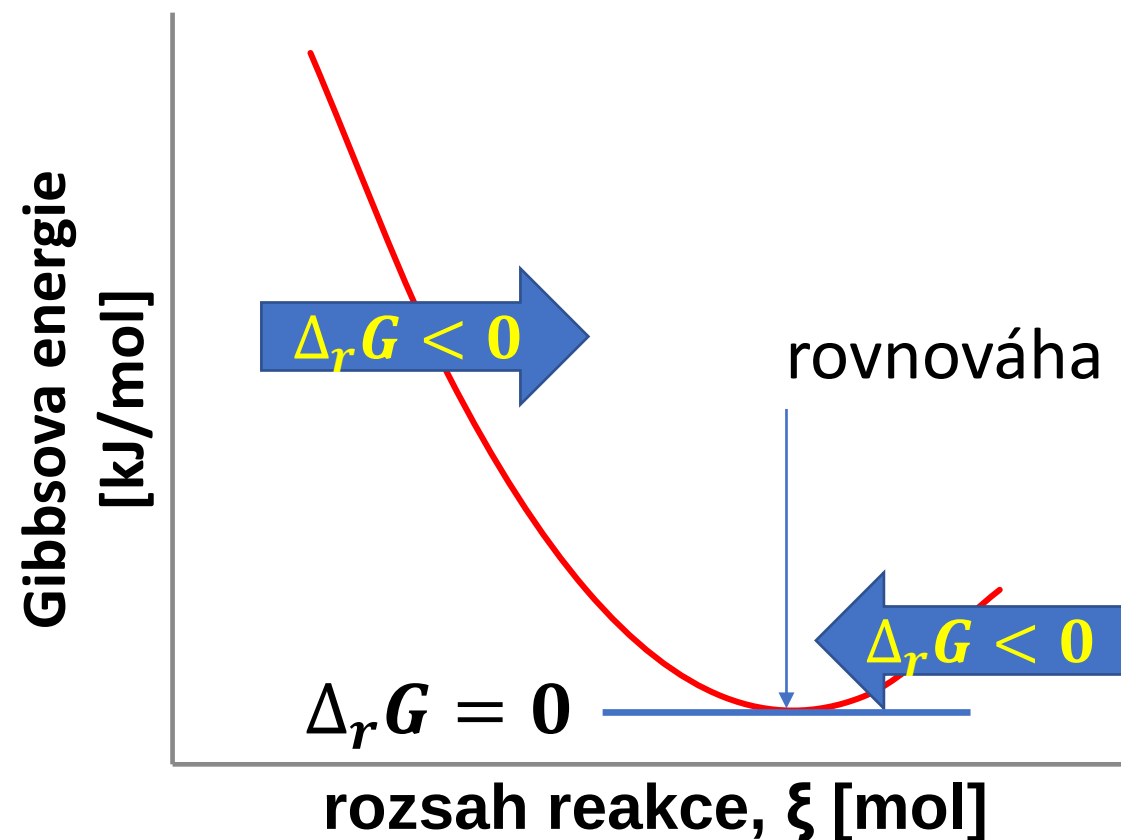
$$\mu_A = \mu_B$$

Reakční Gibbsova energie:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

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

kde $a_i = \gamma_{x,i} x_i$



Rovnováha – chování TMD potenciálů

- Vnitřní energie

$$dU = 0$$

- Enthalpie

$$dH = 0$$

- Gibbsova energie

$$dG = 0$$

- Helmholtzova energie

$$dF = 0$$

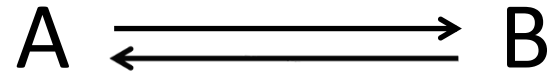
- Entropie

$$dS = 0$$

minimum

maximum

Guldberg-Waagův zákon



$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = 0$$

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

$$\Delta_r G = \mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus + RT \ln a_B - RT \ln a_A = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{a_B}{a_A} = 0$$

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln \frac{a_B}{a_A}$$



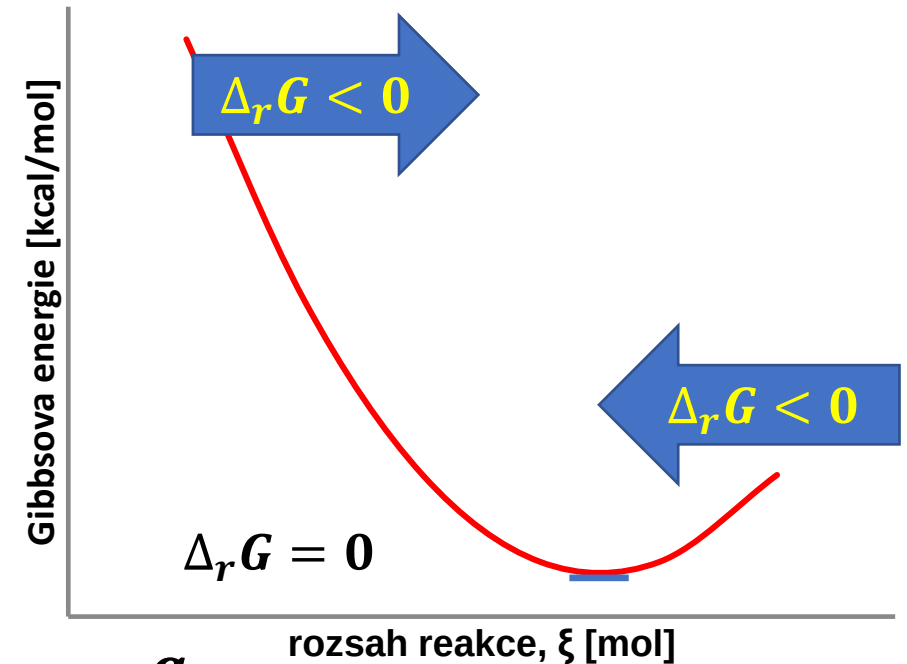
$$K = \frac{a_B}{a_A} = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}}$$

V koncentracích

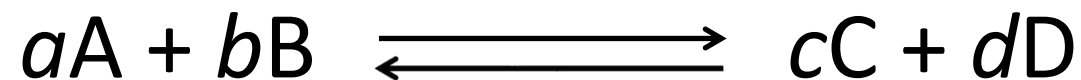
$$a_i = \gamma_{x,i} x_i = \gamma_{c,i} \frac{c_i}{c_i^\ominus}$$

$$K = \frac{a_B}{a_A} = \frac{\gamma_{c,B} c_B}{\gamma_{c,A} c_A} = K_\gamma K_c \cong K_c$$

Pro zředěný roztok



Guldberg-Waagův zákon (obecně)



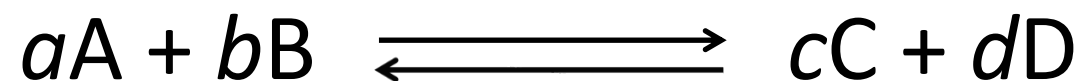
$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = K_\gamma \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \cong \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}$$



$$K = \frac{a_{HI}^2}{a_{H_2} \cdot a_{I_2}} \cong \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}} \quad \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

Van't Hoffova reakční izoterma



$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \begin{array}{l} \text{poměr aktivit} \\ \text{v rovnováze} \end{array} \quad \rightarrow \quad \text{rovnovážná konstanta}$$

$$Q_r = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \begin{array}{l} \text{obecně} \\ \text{mimo rovnováhu} \end{array} \quad \rightarrow \quad \text{reakční kvocient}$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q_r \quad \text{Van't Hoffova reakční izoterma}$$

$$\text{stupeň konverze} \quad \alpha = \frac{n_i}{n_{i,0}} \quad \begin{array}{l} \text{Zreagované množství} \\ \text{Původní množství} \end{array}$$

Závislost chemické rovnováhy na teplotě

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus}{RT}}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}}$$



$$G = H - TS$$

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

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

Extrémní případy:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} K = e^{\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} K = \begin{cases} \infty & \Delta_r H^\ominus < 0 \\ 0 & \Delta_r H^\ominus > 0 \end{cases}$$

Van't Hoffova reakční izobara

Závislost na teplotě

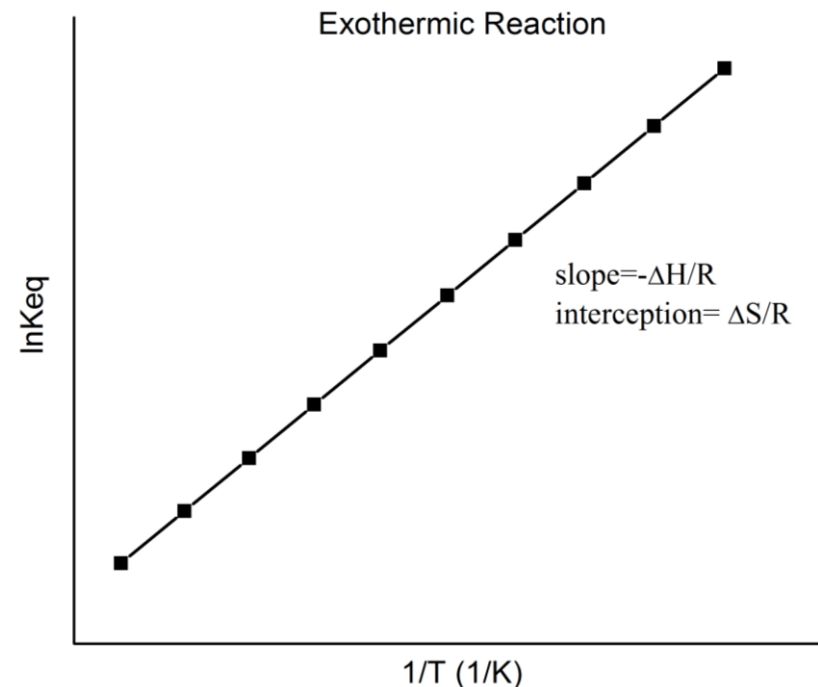
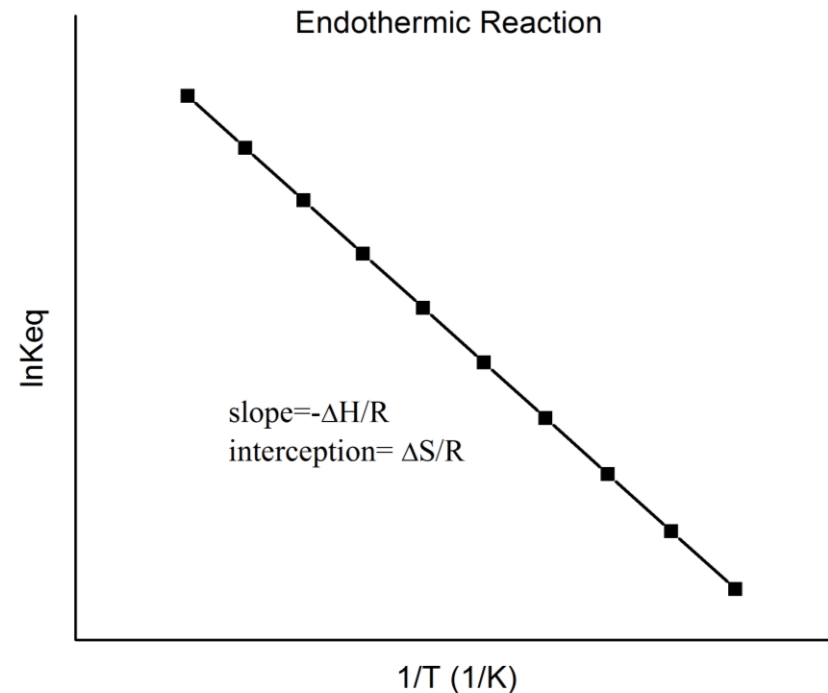
$$-RT \ln K = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

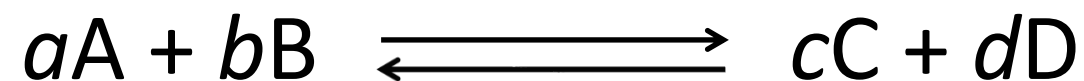
Van't Hoffova rovnice (izobara)

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

Van't Hoffovy
grafy



Chemická rovnováha v plynné fázi



Závislost na tlaku – počtu částic

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

$$p_A = x_A p$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus} \right)^c \left(\frac{p_D}{p^\ominus} \right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right)^a \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^b} = 0$$

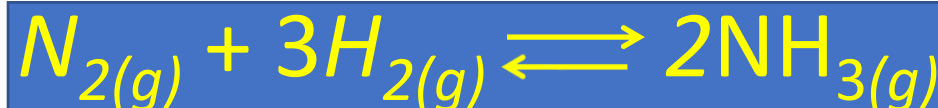
$$K = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus} \right)^c \left(\frac{p_D}{p^\ominus} \right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right)^a \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^b} = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \cdot \left(\frac{1}{p^\ominus} \right)^{\Delta \nu} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\Delta \nu} = K_x \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\Delta \nu}$$

Záleží na změně počtu částic v reakci

- $\searrow$ počet částic reakcí => pak $\nearrow \alpha$ u $\nearrow$ tlaku a $\searrow \alpha$ u $\searrow$ tlaku, kde α – stupeň konverze



$$K = \frac{x_{HI}^2}{x_{H_2} \cdot x_{I_2}} \quad \text{Nezávisí na tlaku}$$



$$K = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{-2} \quad \text{vliv tlaku}$$

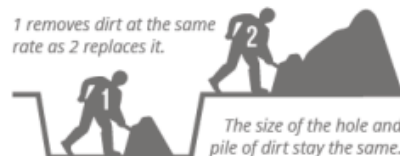
EQUILIBRIUM AND LE CHÂTELIER'S PRINCIPLE

Reversible chemical reactions reach equilibrium in closed systems (no substances added or lost). Here's how different conditions affect that equilibrium.

EQUILIBRIUM



In reversible reactions products of the reaction can react to produce the original reactants. At dynamic equilibrium the rates of the forwards and backwards reactions are equal; the concentrations of the reactants and products don't change.



LE CHÂTELIER'S PRINCIPLE



Le Châtelier's principle states that when a change is made to the conditions of a dynamic equilibrium, the system moves to counteract the change, causing changes in quantities of reactants and products.

CONCENTRATION

REACTANT CONCENTRATION INCREASED



The equilibrium position shifts to reduce the reactant concentration.



REACTION FORMING PRODUCTS FAVOURED

In the example below the new equilibrium mixture will contain a higher concentration of C and D.



Increasing concentration of one side favours the other.

PRODUCT CONCENTRATION INCREASED



The equilibrium position shifts to reduce the product concentration.



REACTION FORMING REACTANTS FAVOURED

In the example above the new equilibrium mixture will contain a higher concentration of A and B.



TEMPERATURE

TEMPERATURE INCREASED

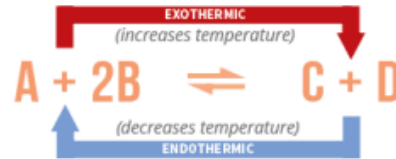


The equilibrium position shifts to reduce the temperature.



THE ENDOTHERMIC REACTION WILL BE FAVOURED

In the example below the new equilibrium mixture will contain more A and B, and less C and D.



If the forward reaction is exothermic, the backward reaction will be endothermic, and vice versa.

TEMPERATURE DECREASED



The equilibrium position shifts to increase the temperature.



THE EXOTHERMIC REACTION WILL BE FAVOURED

In the example above the new equilibrium mixture will contain more C and D, and less A and B.



PRESSURE

PRESSURE INCREASED

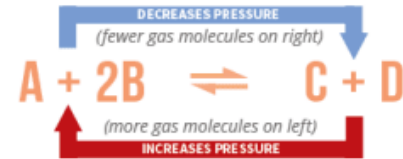


The equilibrium position shifts to reduce the pressure.



SIDE OF REACTION WITH FEWER GAS MOLECULES FAVOURED

In the example below the new equilibrium mixture will contain more C and D, and less A and B.



If the number of gas molecules is the same on either side, then changing pressure will have no effect.

PRESSURE DECREASED



The equilibrium position shifts to increase the pressure.



SIDE OF REACTION WITH MORE GAS MOLECULES FAVOURED

In the example above the new equilibrium mixture will contain more A and B, and less C and D.



Note: using a catalyst increases the rate of both the forwards and backwards reactions but doesn't change the equilibrium position.



© Andy Brunning/Compound Interest 2017 - www.compoundchem.com | Twitter: @compoundchem | FB: www.facebook.com/compoundchem
This graphic is shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.





Univerzita Palackého
v Olomouci



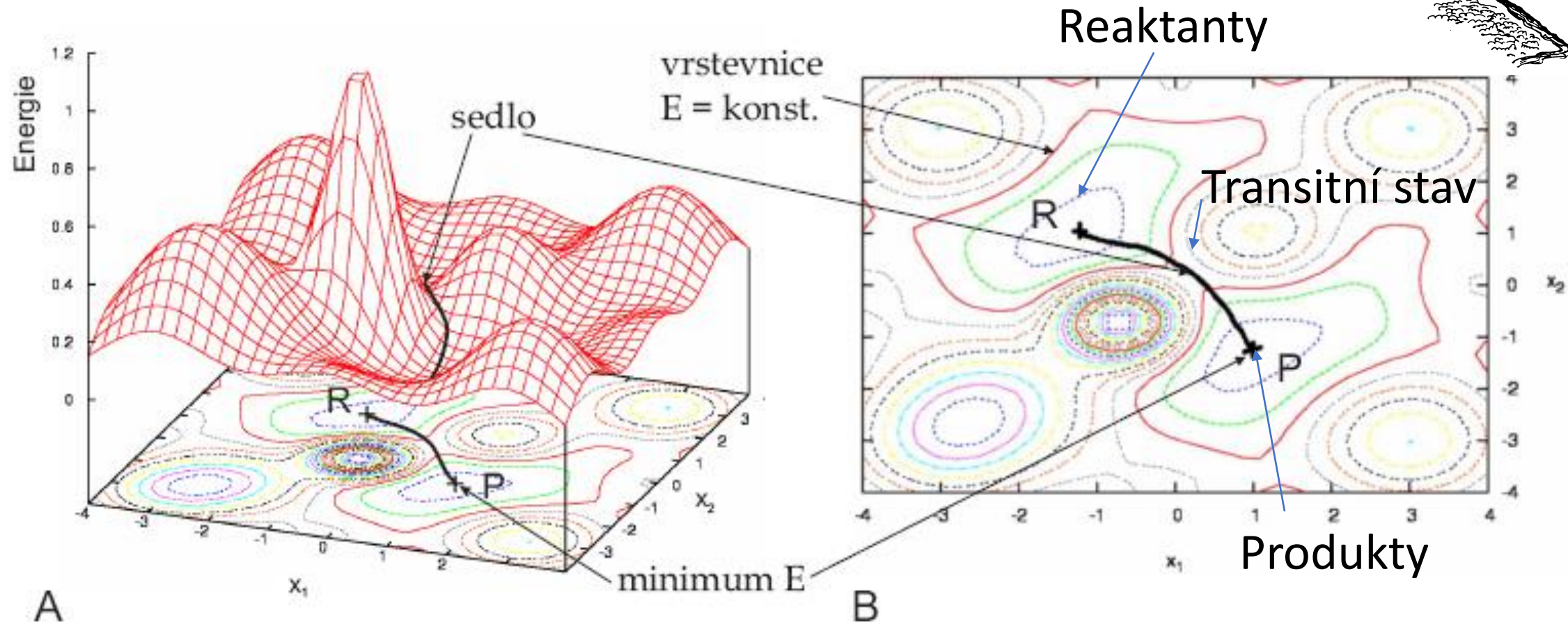
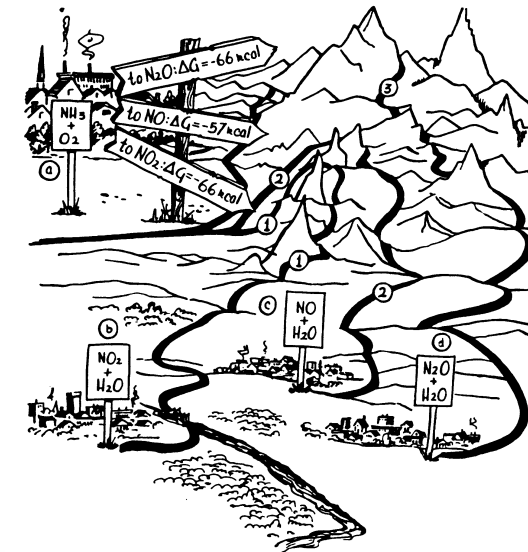
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Průběh chemické reakce

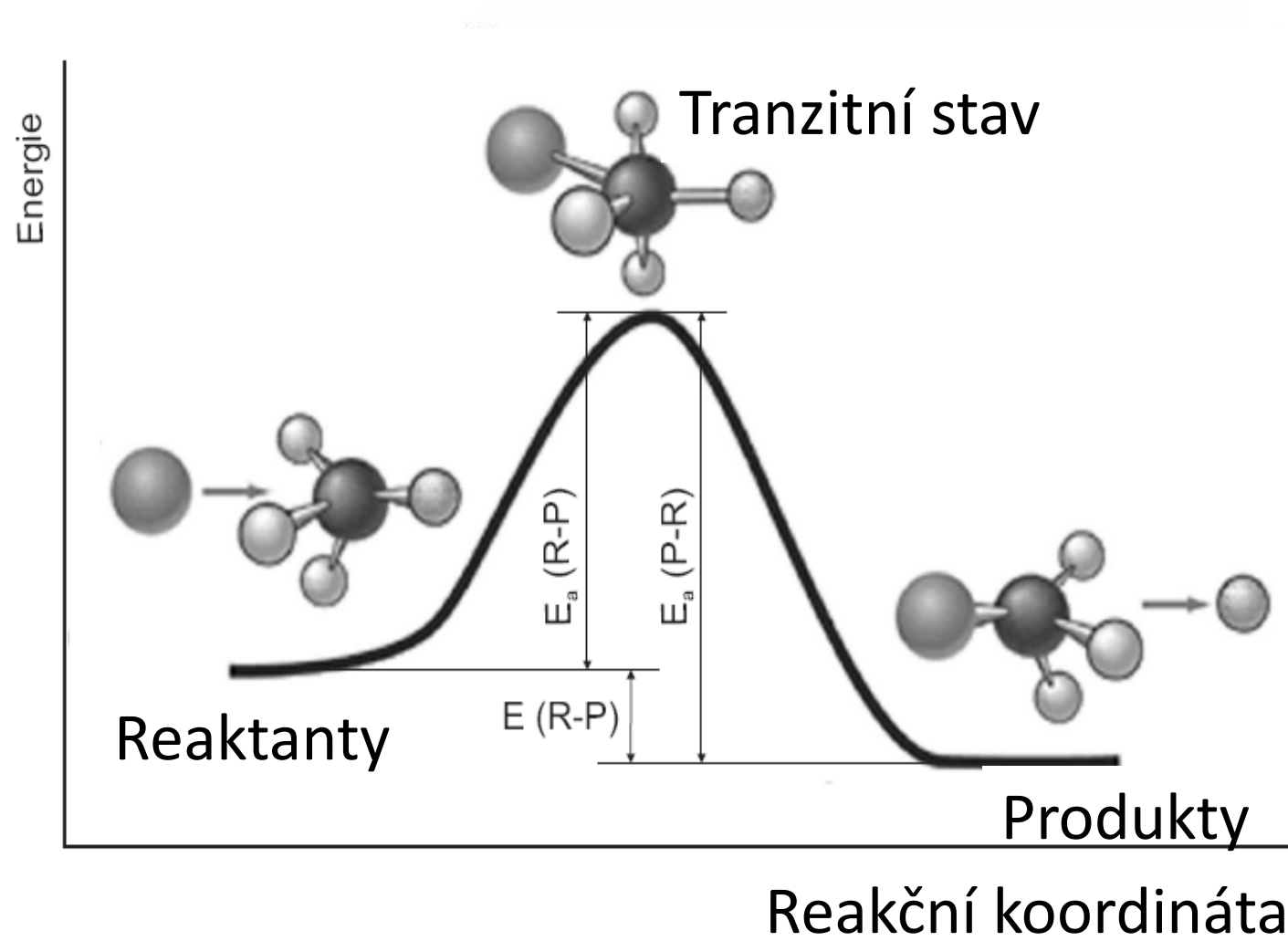
(Hyper)Plocha potenciální energie a reakční koordináta

Plocha potenciální energie (PES)

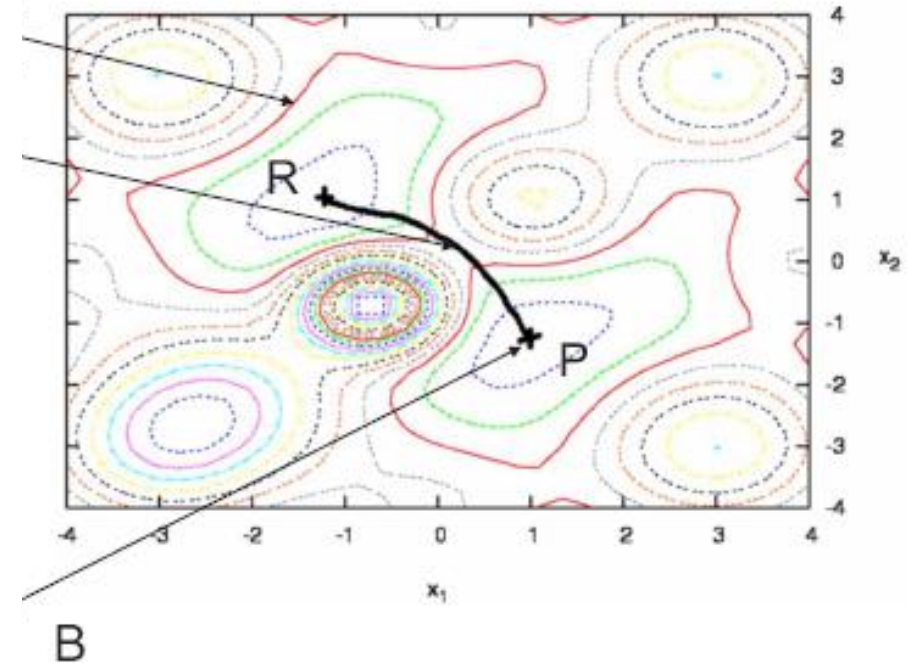
„Chemie – turistika po potenciálních hyperplochách“ –
Pavel Banáš



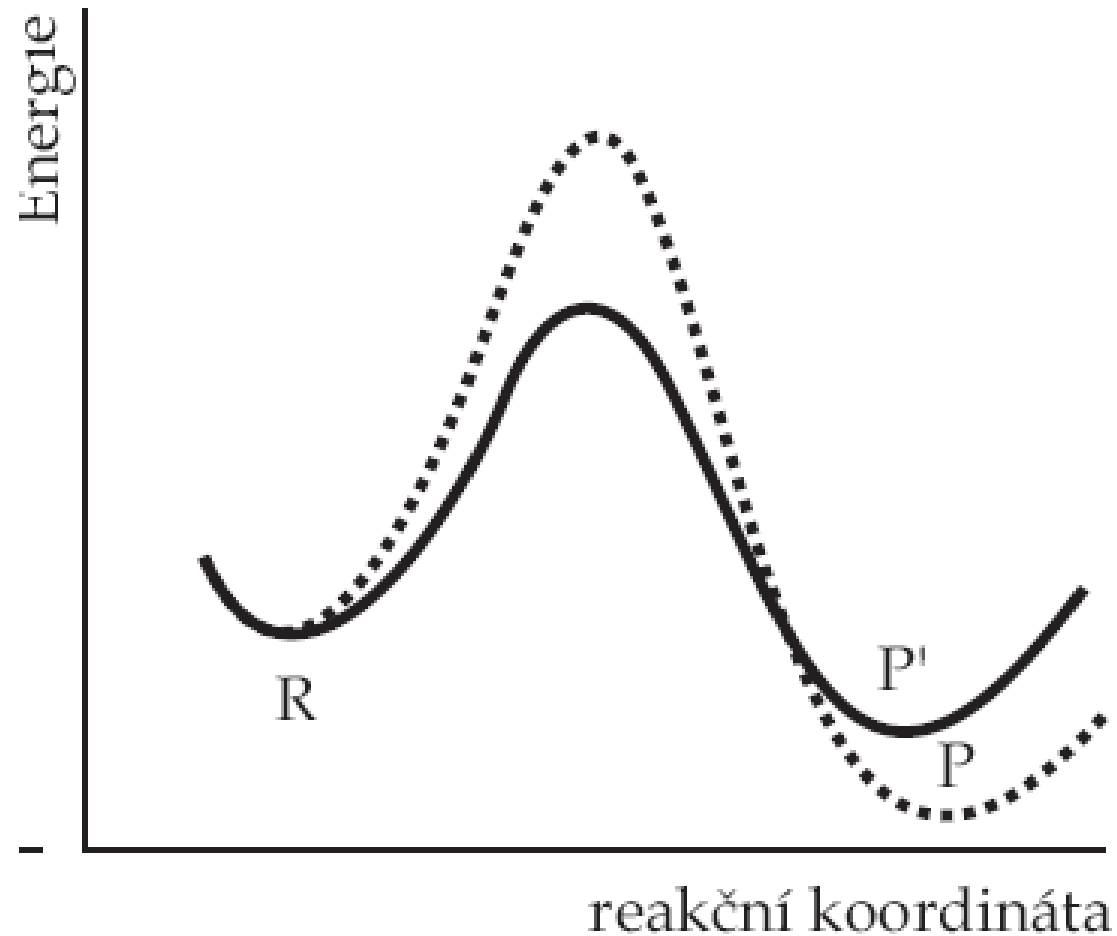
Reakční koordináta



energeticky minimální reakční cesta



Kineticky vz Termodynamicky řízené děje



Termodynamicky ev.
kineticky
řízený děj



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fyzikálně chemické rovnováhy

Koligativní vlastnosti – osmóza, snížení tenze par, ebulioskopie, kryoskopie

Osmóza

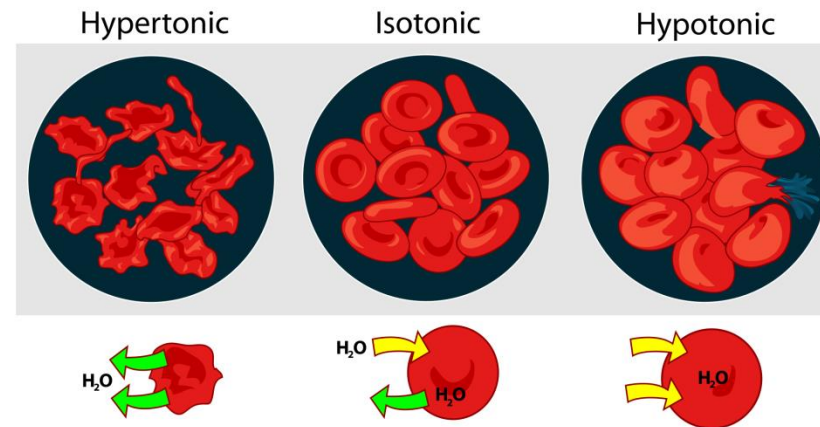
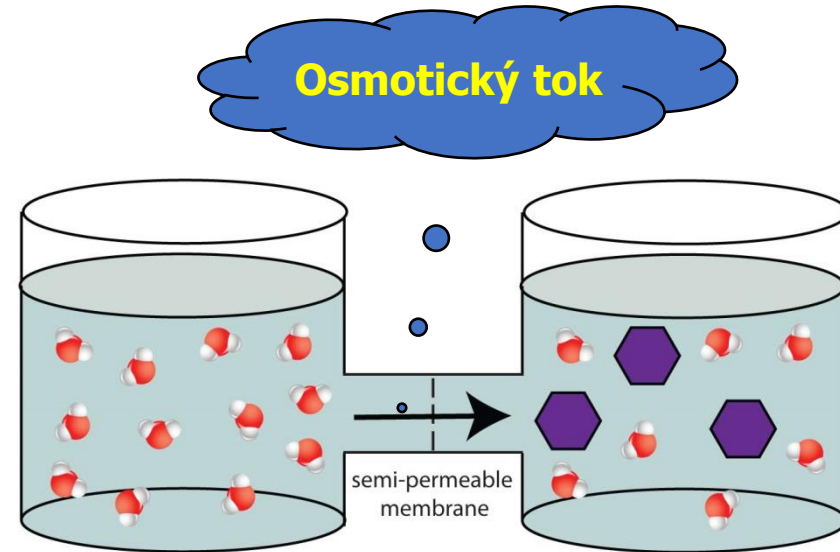
$$\mu_{l,p} = \mu_{l,x_i,p+\pi}$$

Osmotický tlak

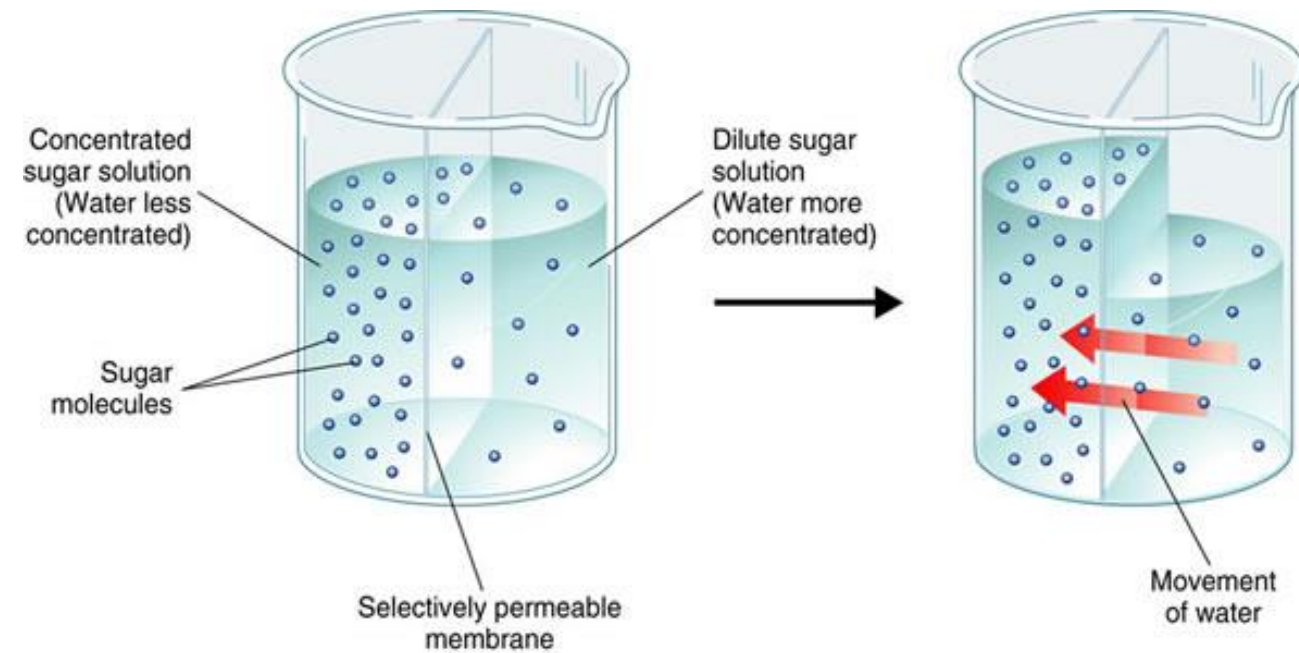
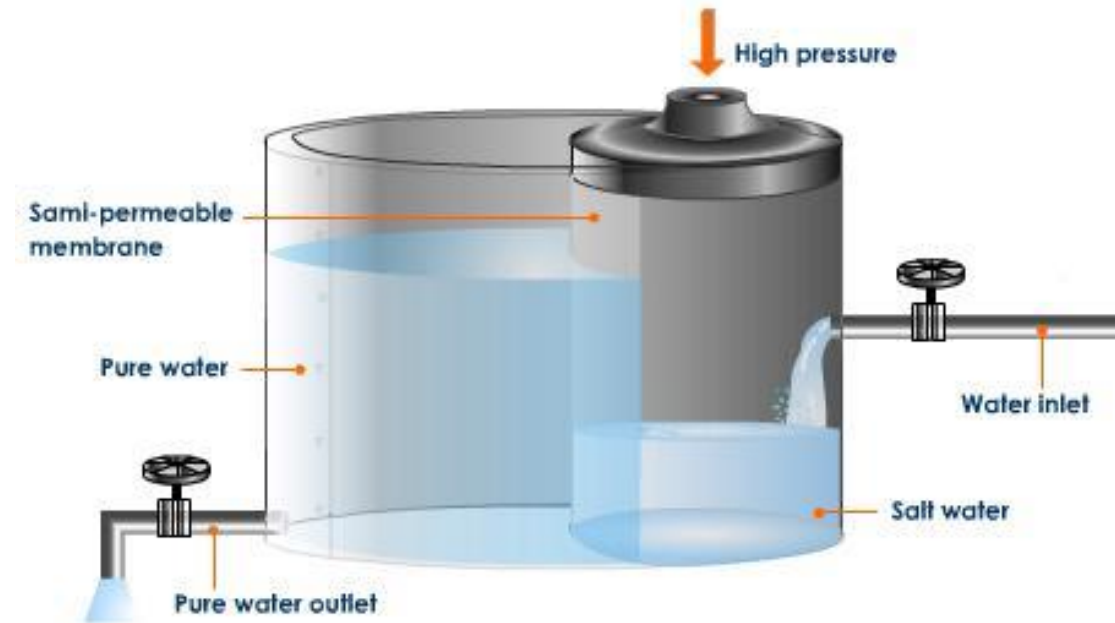
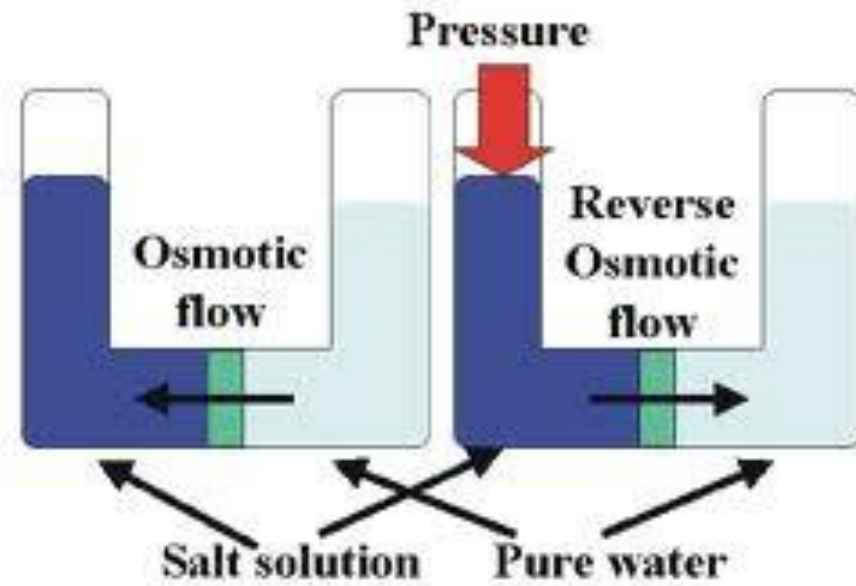
$$\mu_{l,x_i,p+\pi} = \mu_{l,p+\pi}^{\ominus} + RT \ln a_i$$

$$\mu_{l,p+\pi}^{\ominus} = \mu_{l,p}^{\ominus} + \int_p^{p+\pi} V dp = \mu_{l,p}^{\ominus} + V\pi$$

$$\pi = -\frac{RT}{V} \ln a_i$$



Osmóza a reverzní osmóza



Další koligativní vlastnosti

- snížení tenze par nad roztokem

Δp je změna tlaku nasycené páry nad roztokem

p_0 je tlak nasycené páry nad čistým rozpouštědlem

c je koncentrace rozpuštěné látky a

c_r je koncentrace rozpouštědla

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{c}{c_r + c}$$

- zvýšení bodu varu roztoku (ebulioskopie)

ΔT je změna teploty varu,

c koncentrace rozpuštěné látky

K_e se nazývá **ebulioskopická** konstanta.

$$\Delta T = K_e \cdot c$$

$$K_e = \frac{RM_0 T_{v0}^2}{\Delta H_v^{(\text{mol})}}$$

Solení polévky

- snížení bodu tuhnutí roztoku (kryoskopie)

ΔT je změna teploty tuhnutí,

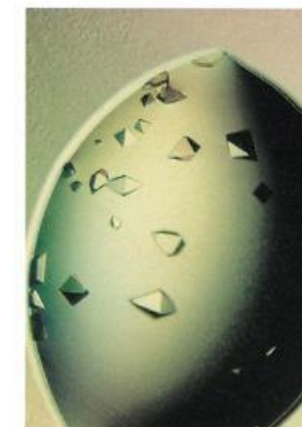
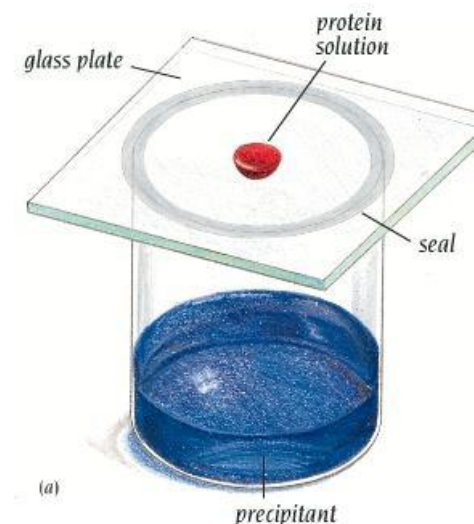
c koncentrace rozpuštěné látky

K_k se nazývá **kryoskopická** konstanta

$$\Delta T = K_k \cdot c$$

$$K_k = \frac{RM_0 T_{t0}^2}{\Delta H_t^{(\text{mol})}}$$

Nemrznoucí směsi



Airlie J McCoy, Protein Crystallography course
<http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Crystals/intro.html>

© 1999 GARLAND PUBLISHING INC.
 A member of the Taylor & Francis Group



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fázové rovnováhy

Přechody mezi jednotlivými fázemi

Gibbsův zákon fází

- Rovnováha klade na intenzivní veličiny (x, p, T) omezení, tj.
- Chemické potenciály se musejí rovnat: $\mu_l(T, p) = \mu_g(T, p)$

$$F = C - P + 2$$

- F – počet stupňů volnosti
- C – počet složek
- P – počet fází

Gibbsův zákon fází pro jednosložkové systémy

$$F = C - P + 2$$

- F – počet stupňů volnosti
- C – počet složek (**1**)
- P – počet fází

1) $P = 1 \rightarrow F = 2$ (g, l, s)

- p a T mohou volit nezávisle

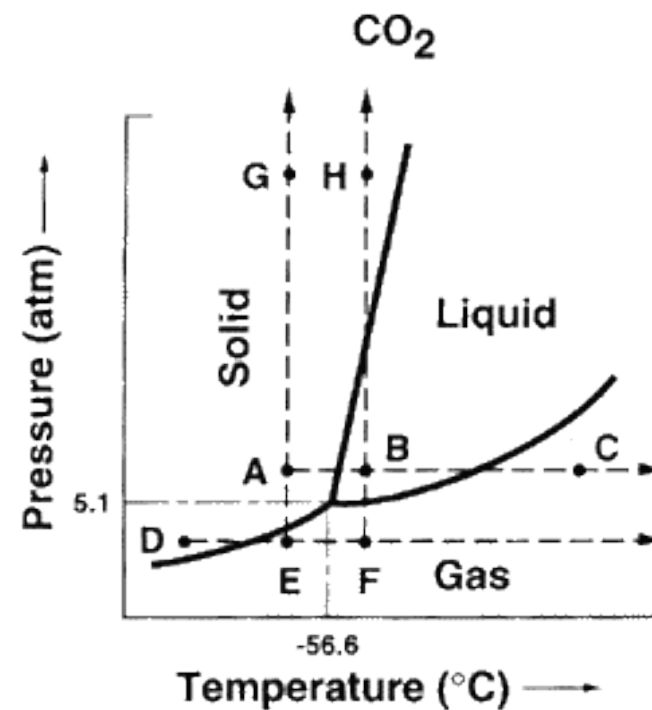
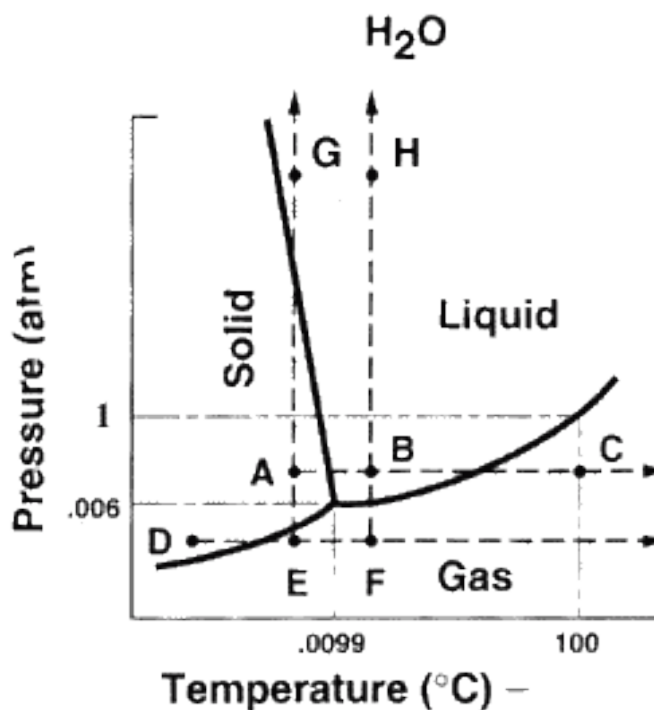
2) $P = 2 \rightarrow F = 1$

- volba p určí T a naopak

3) $P = 3 \rightarrow F = 0$

- Trojný bod

The Phase Diagrams of H₂O and CO₂



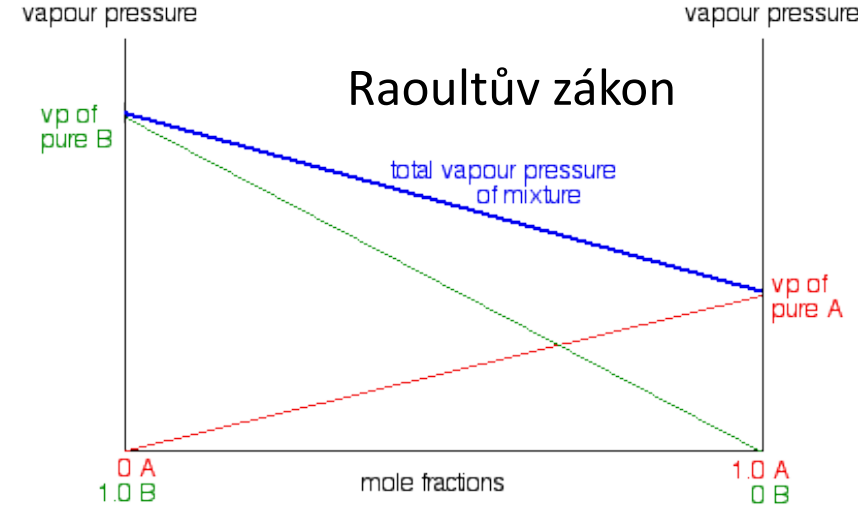
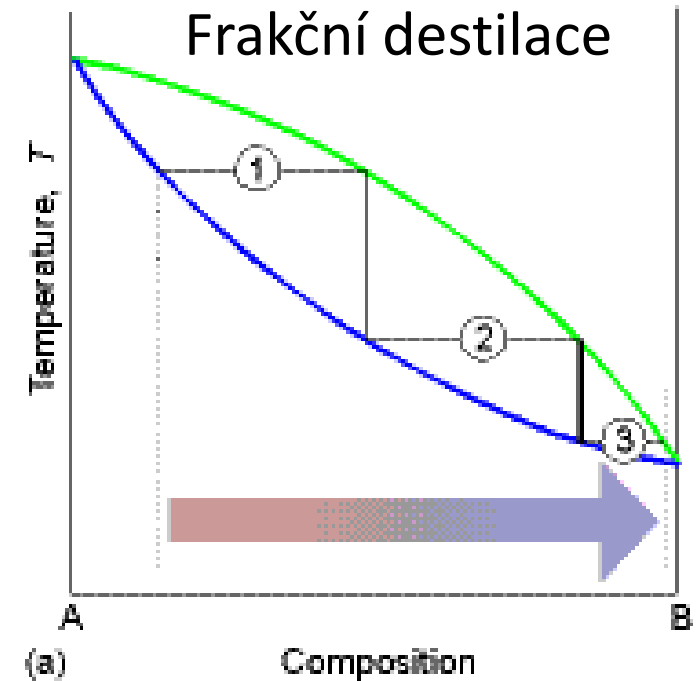
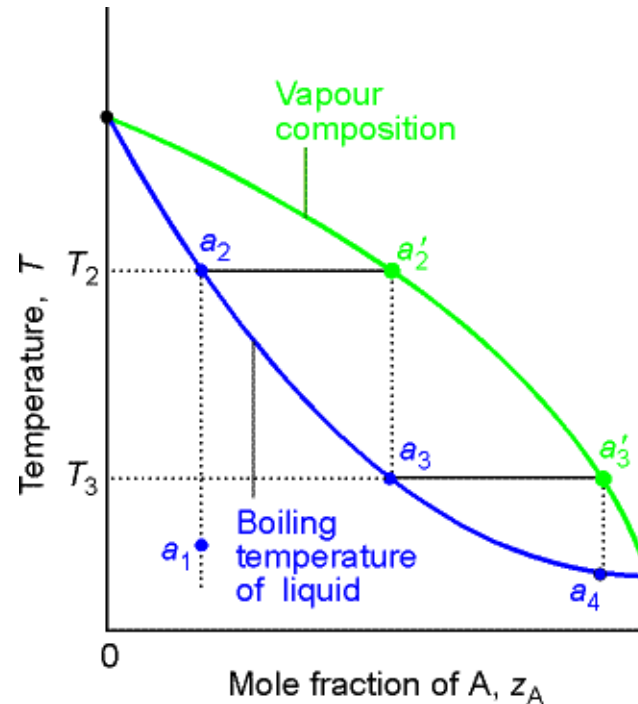
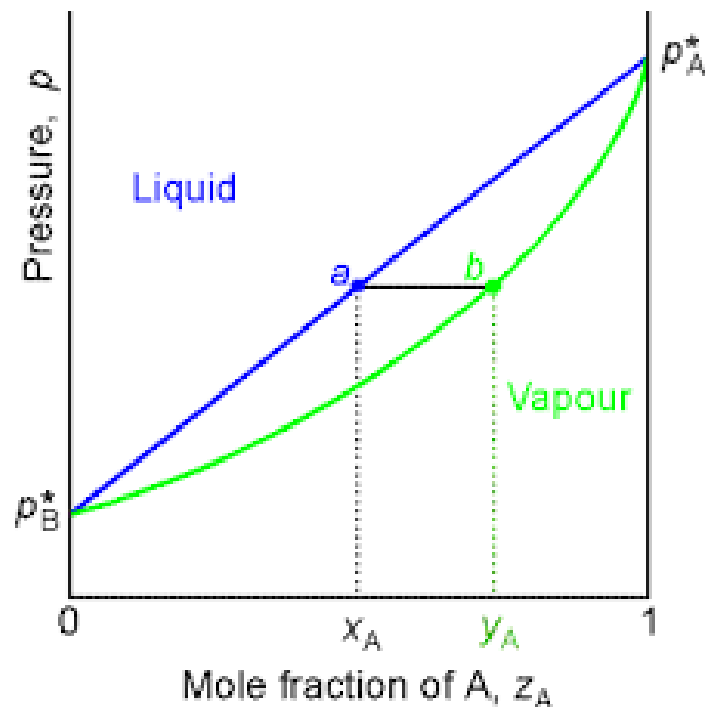
Neomezeně mísitelné látky

- Např. hexan and heptan

- y – plyn
- x - kapalina

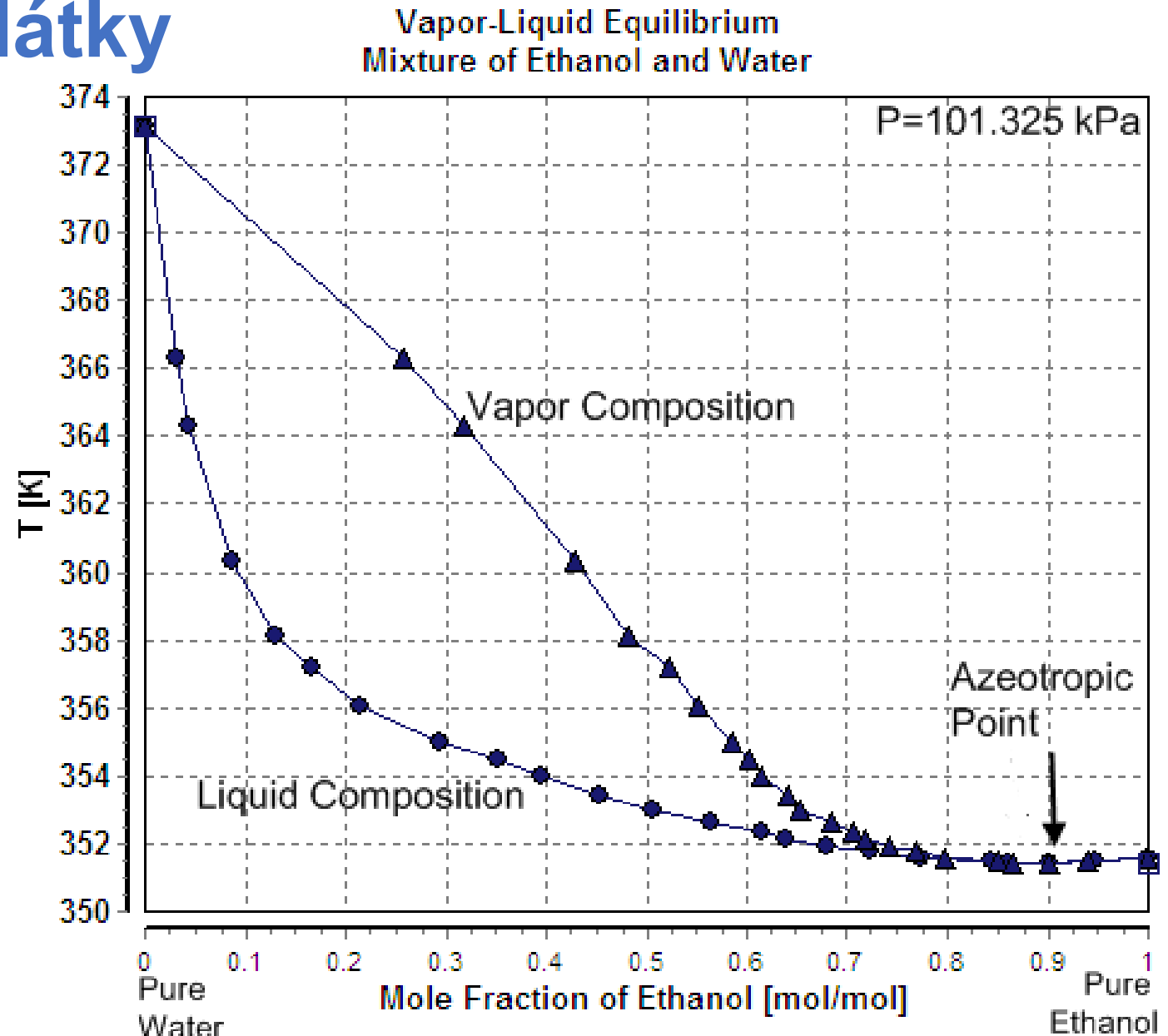
Raoultův zákon $p = (y_1 + y_2) p^0$

Daltonův zákon $p = x_1 p_1^* + x_2 p_2^*$



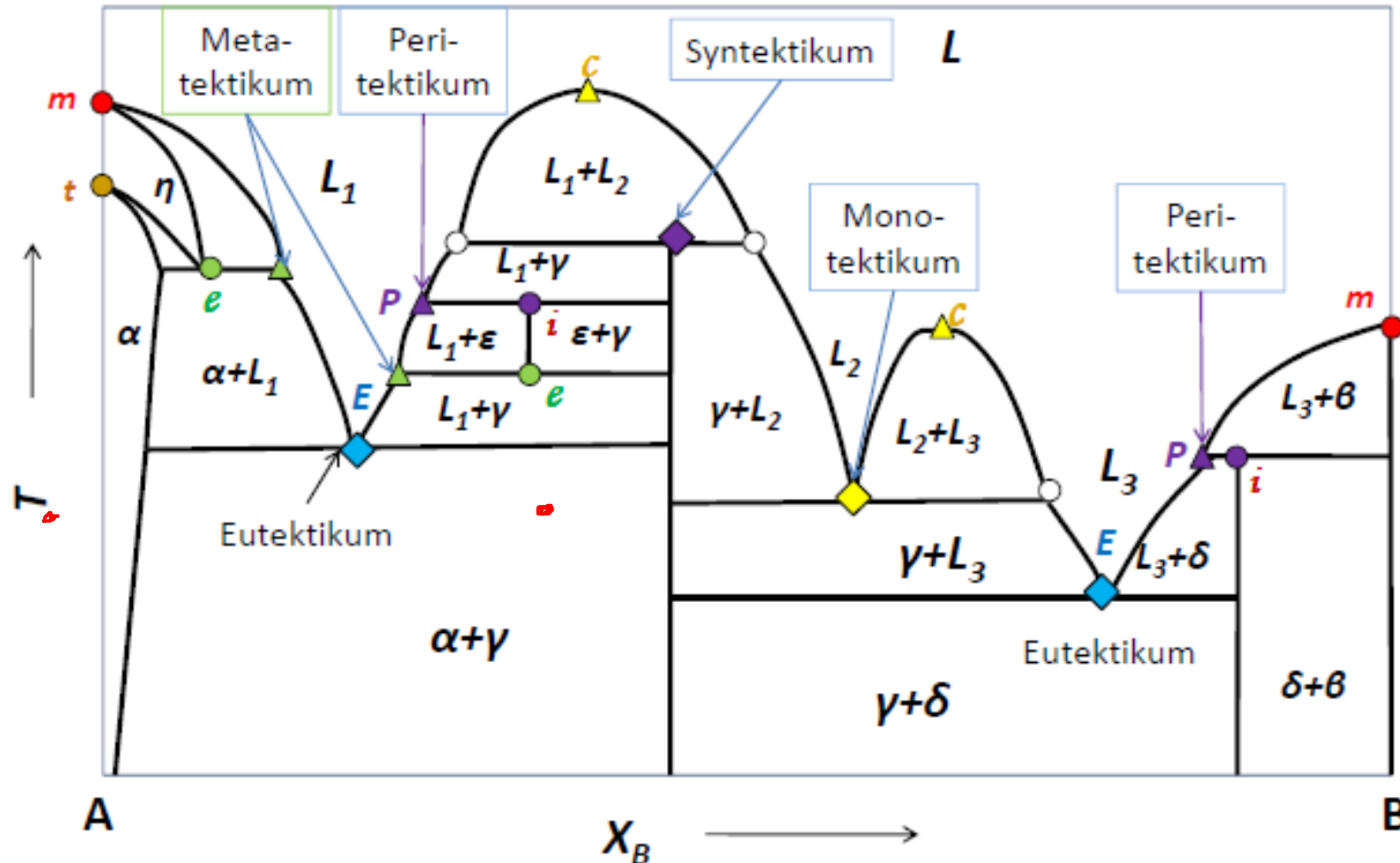
Omezeně mísitelné látky

- Alkohol – destilace
- Azeotrop – nelze dělit –
obě složky mají v plynné fázi
shodné složení jako v kapalině



Ale možností je ještě hodně

- Ale až v příštím semestru...





Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Chemická aktivita

Popis neideálního chování

Chemická aktivita – neideální chování

- Efektivní koncentrace
 - látky ve směsích (roztocích) spolu interagují
 - v rovnováze a kinetice nehraje roli pouze množství látky, ale i její okolí – neideální chování roztoků

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

- Aktivitní koeficient
 - popisuje neideální chování

$$a_i = \gamma_{x,i} x_i \quad \text{Molární zlomek}$$

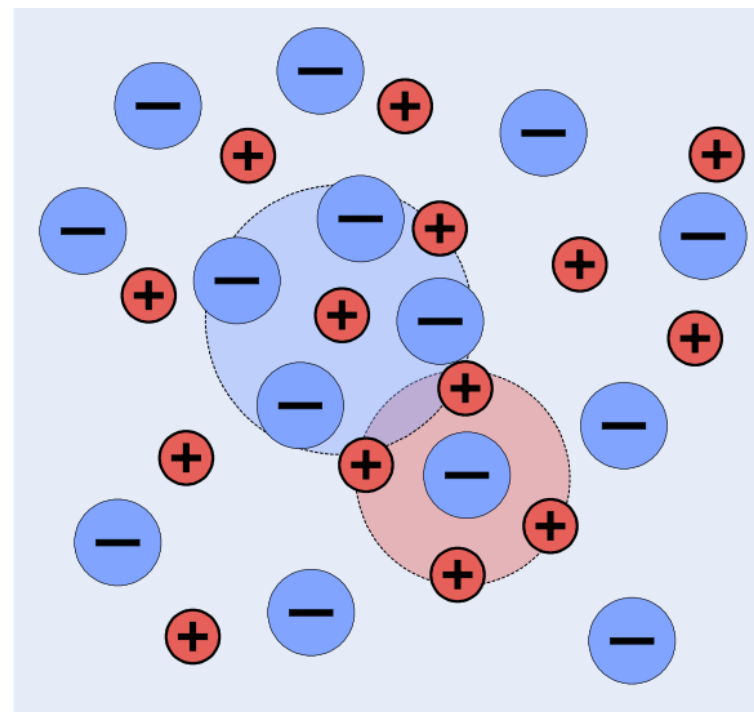
$$a_i = \gamma_{c,i} \frac{c_i}{c_i^\ominus} \quad \text{Molární koncentrace}$$

$$a_i = \gamma_{c_{m,i}} \frac{c_{m,i}}{c_{m,i}^\ominus} \quad \text{Molalita}$$

Debye-Huckelova teorie

- Neideální chování roztoků iontů (elektrolytů)
 - Interakce aniontů a kationtů
 - Anionty jsou častěji v okolí kationtů a naopak
 - Ionty se navzájem stíní
- Molární Gibbsova energie
 - Chemický potenciál
 - Snížena stíněním

$$G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) = \mu$$

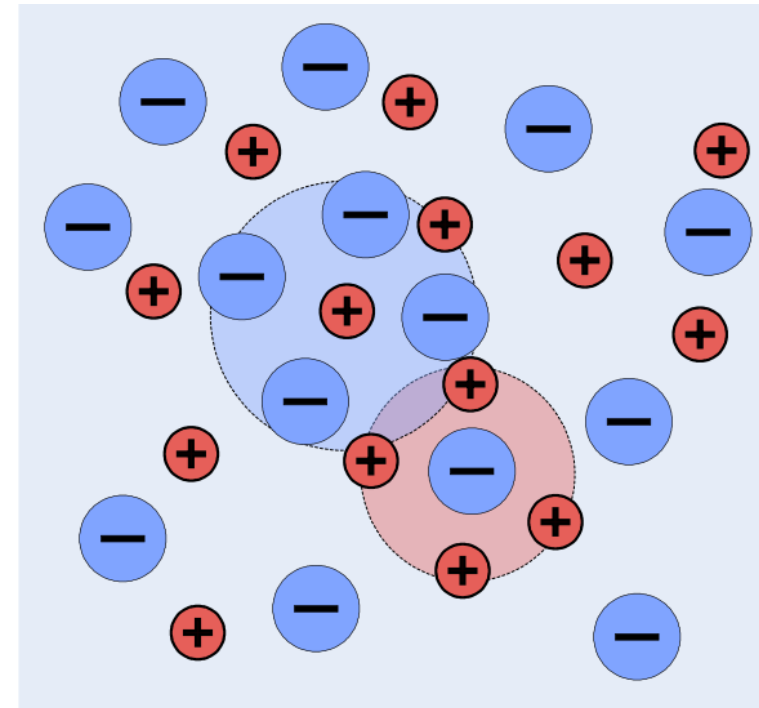
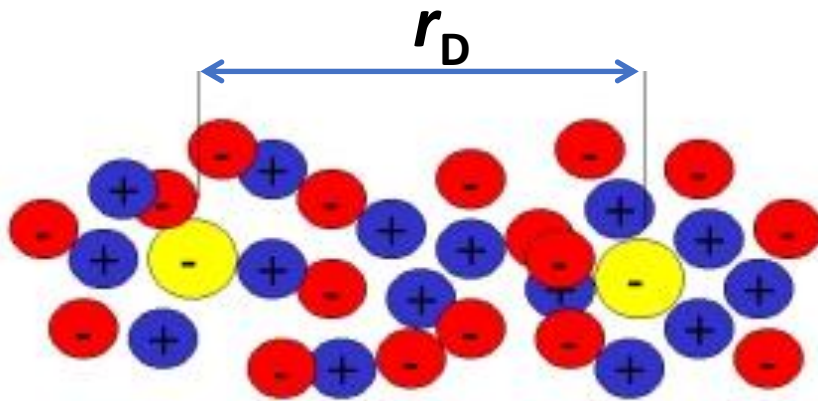


Debye-Huckelova teorie

$$\mu = \mu^{\ominus} + RT \ln a = \underbrace{\mu^{\ominus} + RT \ln x}_{\mu_{ideal}} + RT \ln \gamma_x$$

Aktivitní koeficient
k popisu neideálního chování

- Snížení molární Gibbsovy energie (chem. potenciálu)
 - Elektrostatická stabilizace
 - Stínění náboje protionty
 - Vliv pole iontu do Debyeovy délky



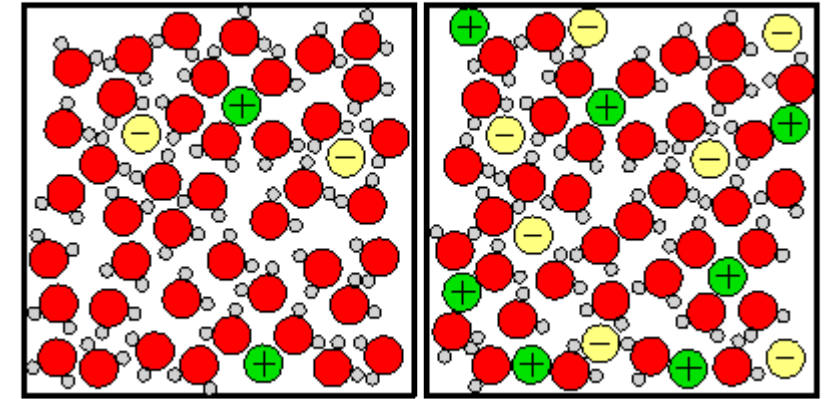
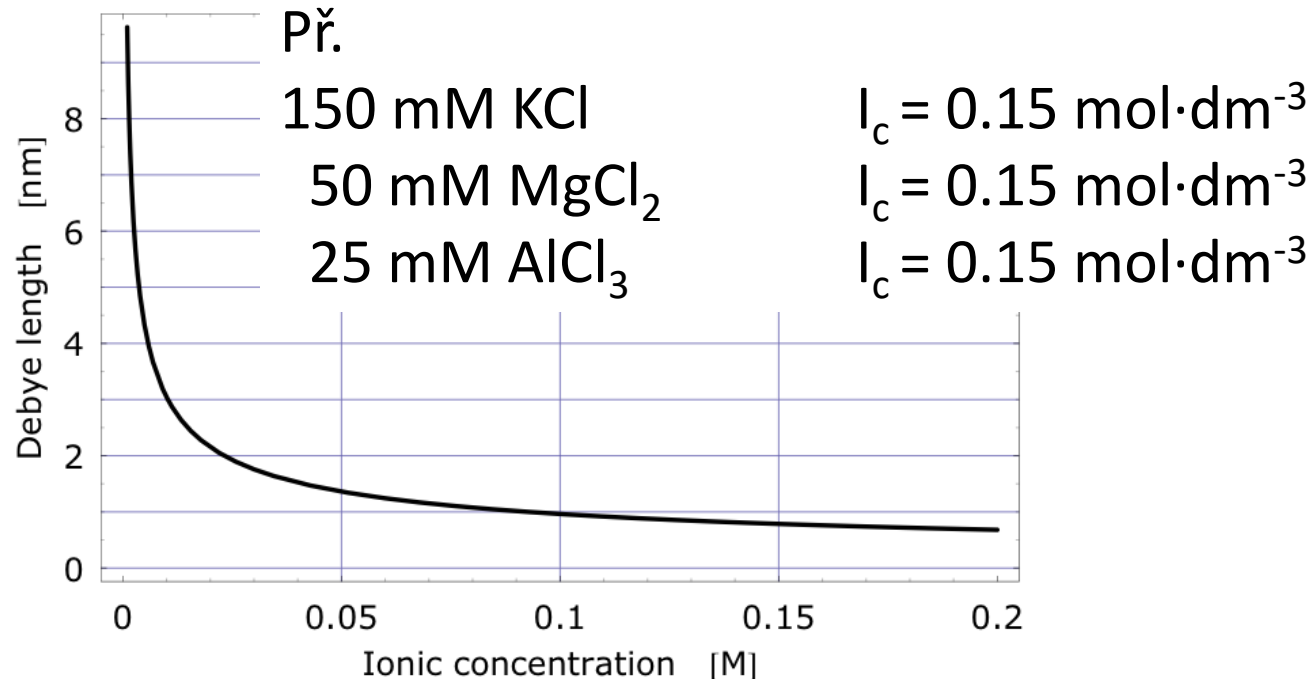
Iontová síla

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{c_{m,i}}{c_m^\ominus} \quad \text{bezrozměrná}$$

Častěji ale vyjádřená jako

$$I_b = I c_m^\ominus \quad [\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

$$I_c = \rho I c_m^\ominus \quad [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$



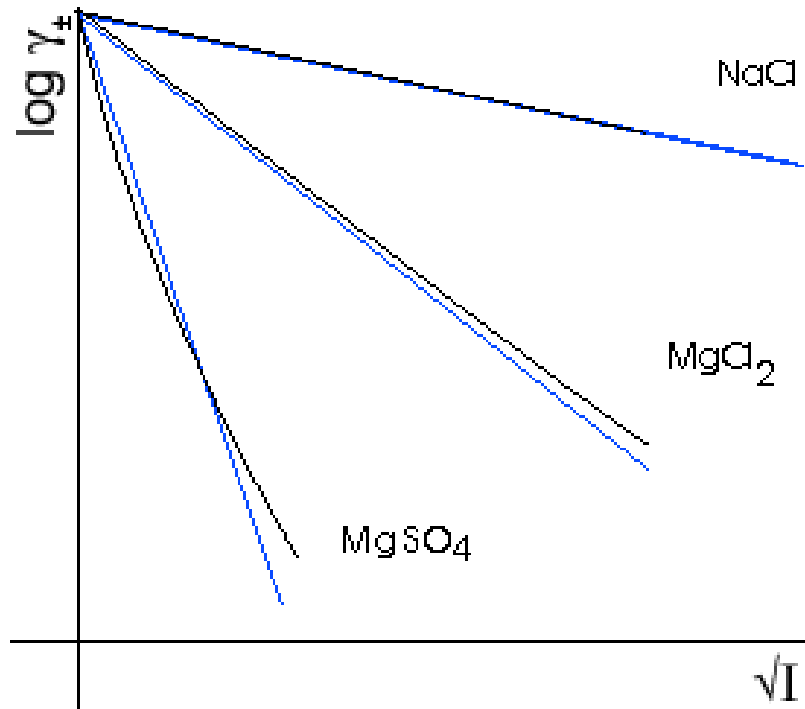
Negative ion
Positive ion

Strong attraction

Attraction at low
ionic strength

At high ionic strength counterions provide shielding effect,
the solubility increases

Debye-Huckelův limitní zákon



Debye Huckel
limiting law

experimental
data

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

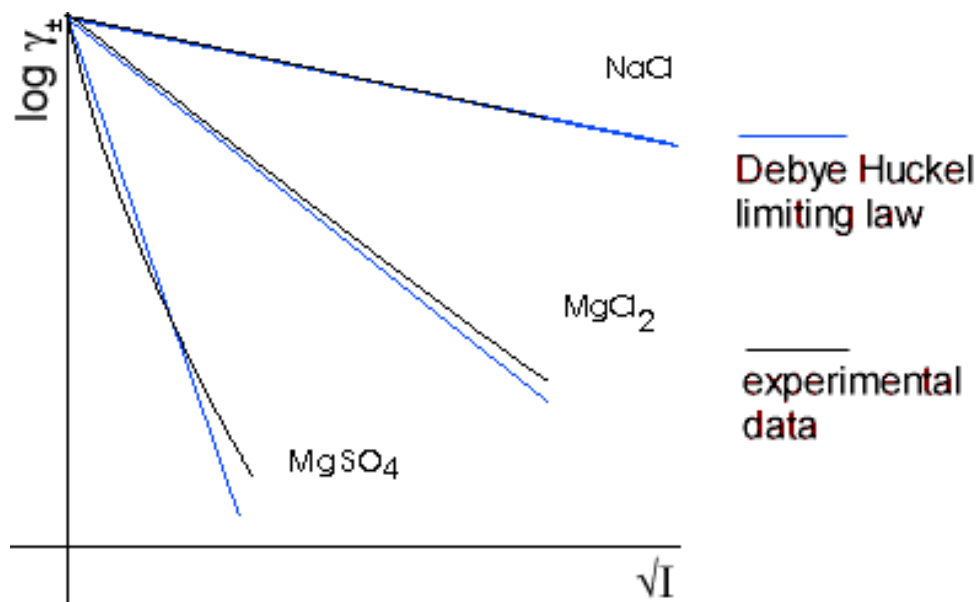
$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{c_{m,i}}{c_m^\ominus}$$

$$A = \frac{e^3 \sqrt{N_A}}{4\pi(\epsilon k_B T)^{3/2}} = 1.172 \frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{mol}^{1/2}}$$

$$\ln a = \ln 10 \cdot \log a$$

$$A = \frac{\ln 10 e^3 \sqrt{N_A}}{4\pi(\epsilon k_B T)^{3/2}} = 0.509 \frac{\text{kg}^{1/2}}{\text{mol}^{1/2}}$$

Debye-Huckelův limitní zákon - Empirické rozšíření



Experiment neseďí - experimentální korekce

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI$$

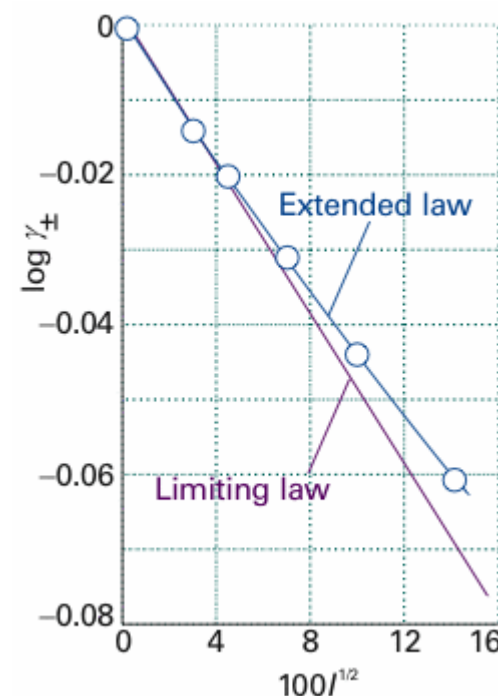
$$B = 0.3281 \text{ \AA}^{-1}$$

a – efektivní poloměr iontů [$\text{\AA}$]

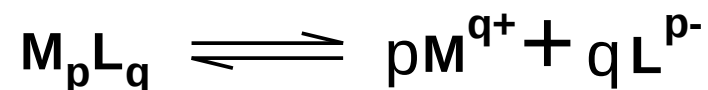
$$\log \gamma_i = -Az_i^2\sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{c_{m,i}}{c_m^{\ominus}}$$

$$A = 0.509 \frac{kg^{1/2}}{mol^{1/2}}$$



Debye-Huckelův lim. z. - střední aktivitní koeficient



$$\mu - \mu_{ideal} = pRT \ln \gamma_M + qRT \ln \gamma_L = RT \ln \gamma_M^p \gamma_L^q$$

Nelze však naměřit aktivitní koeficienty jednotlivých iontů, jen celkový součin:

$$\mu - \mu_{ideal} = (p + q)RT \ln \sqrt[p+q]{\gamma_M^p \gamma_L^q}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[p+q]{\gamma_M^p \gamma_L^q}$$

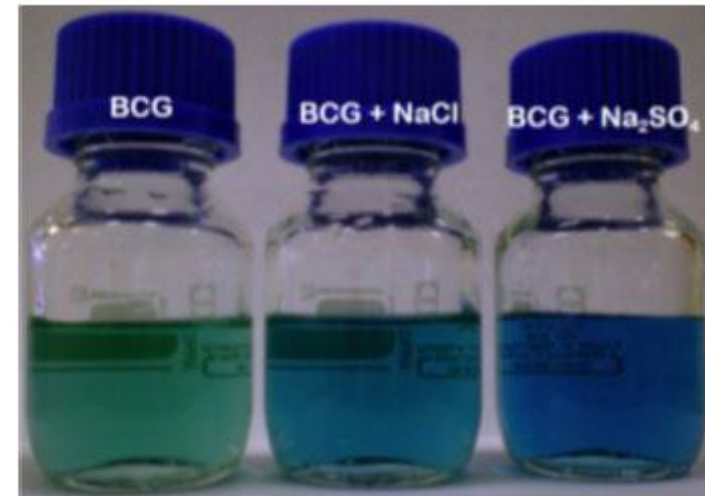
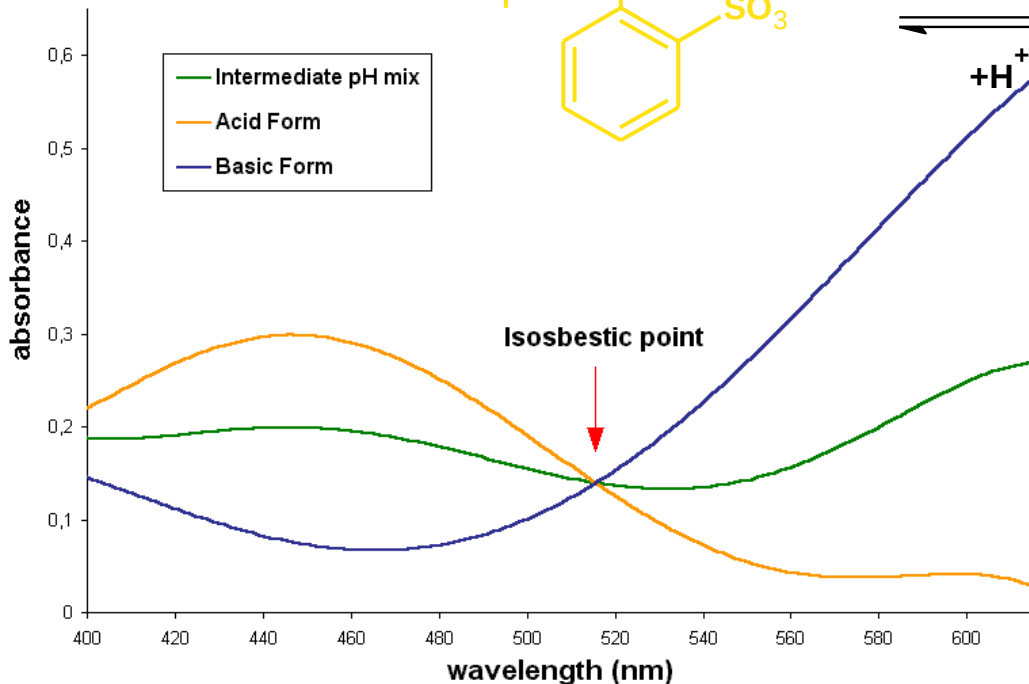
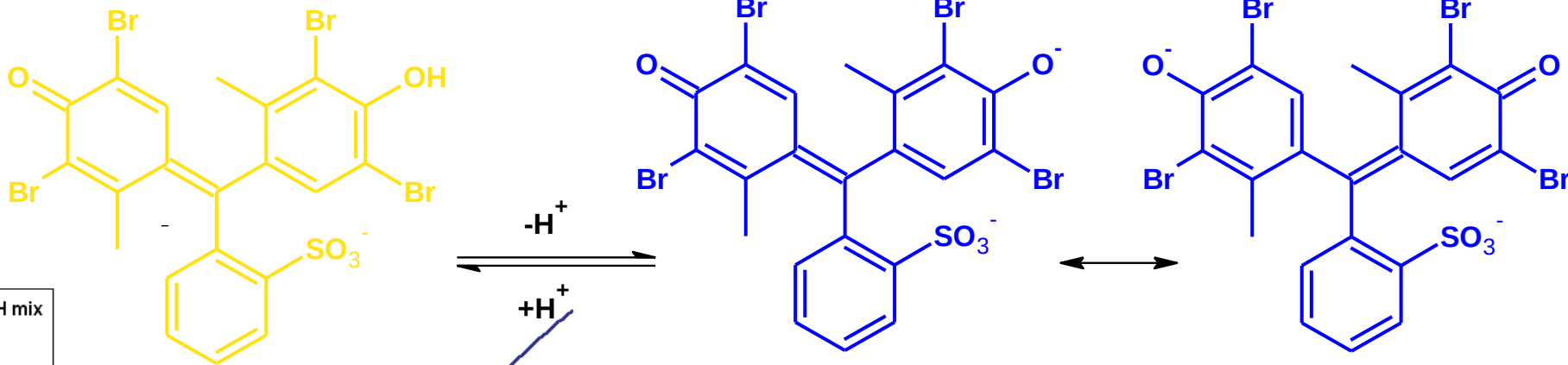
střední aktivitní koeficient

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Vliv iontové síly na rovnováhu

Bromkresolová zeleň

$$K = \frac{a_B}{a_A} = \frac{\gamma_B c_B}{\gamma_A c_A} = K_\gamma K_c \cong K_c$$





Univerzita Palackého
v Olomouci



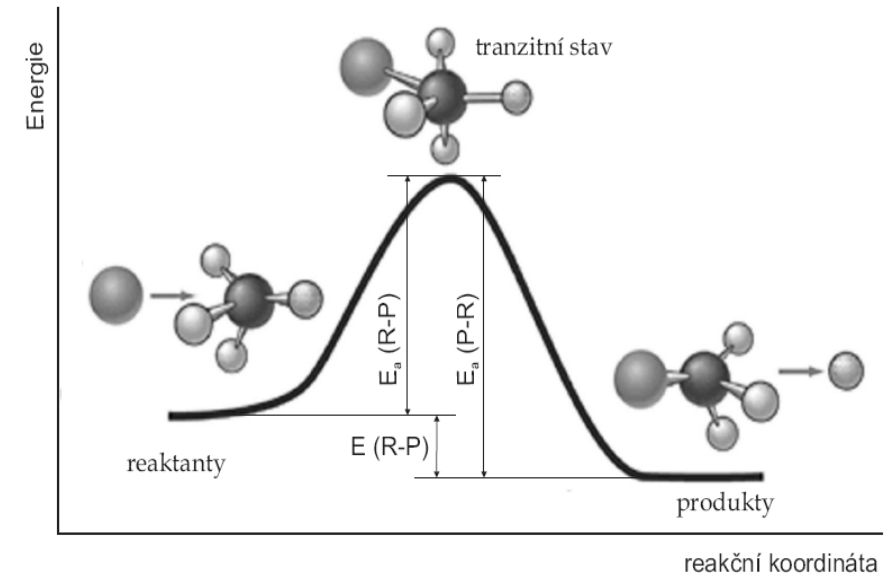
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Shrnutí

Shrnutí

- Chemická rovnováha
 - Guldberg-Waagův zákon
 - Van't Hoffova reakční izoterma
 - Van't Hoffova reakční izobara
 - Reakční koordináta a hyperplocha potenciální energie
- Fyzikálně chemické rovnováhy

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}}$$



- koligativní vlastnosti –
 - osmóza, snížení tenze par, ebulioskopie, kryoskopie
- Fázové rovnováhy
 - Gibbsův zákon fází -

$$F = C - P + 2$$

Příště

Prosvištíme chemickou kinetiku