

TERMODYNAMICKÁ ROVNOVÁHA

Podmínky samovolnosti (nevratnosti procesů) a podmínky rovnováhy

V rovnováze probíhají pouze vratné procesy

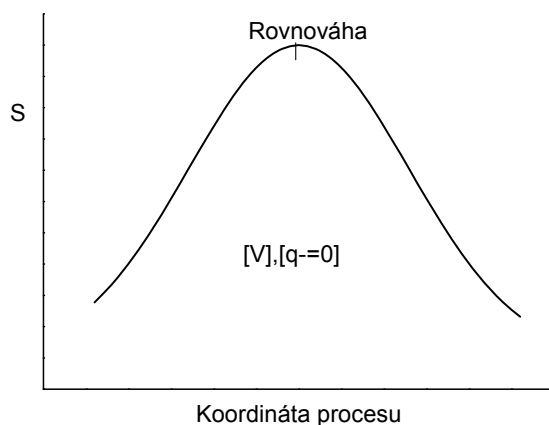
Systém izolovaný [q=0, V=0, w'=0], adiabatický [q=0]

V tomto systému

entropie stoupá při nevratných dějích $dS > 0$

a dosahuje maxima v rovnováze, tedy pro stav, kdy probíhají pouze vratné děje $dS = 0$

Tedy popsat rovnováhu v tomto systému znamená nalézt takové hodnoty stavových proměnných pro něž má entropie maximum. (viz následující obrázek).



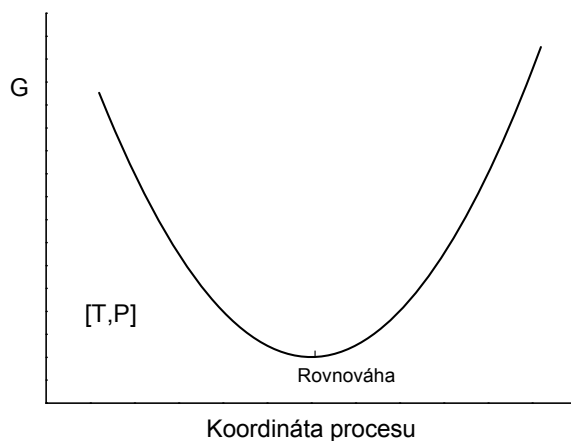
Koordinátou procesu je tlak nebo teplota systému. Mnohem častější v praxi než systém izolovaný nebo adiabatický je

Systém izobaricko-izotermní [T,P] (fázové přechody, chemické reakce)

U tohoto systému

Gibbsova energie klesá při nevratných dějích $dG < 0$

a dosahuje minima v rovnováze, tedy pro vratné děje $dG = 0$



U tohoto systému je koordinátou procesu množství látek v jednotlivých fázích nebo rosoch reakce.

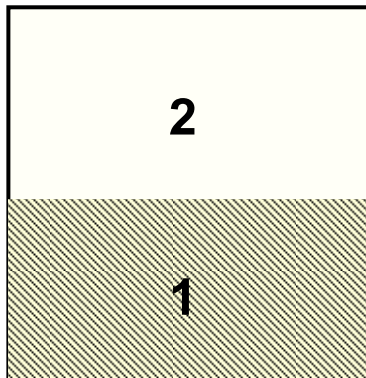
Výše uvedené vztahy určují tzv. **extenzivní kritéria** samovolnosti (průběhu) procesů a rovnováhy (entropie i Gibbsova energie jsou extenzivní stavové veličiny, jejichž hodnota závisí na množství látek

v systému a tedy na jeho velikosti).

V řadě případů je vhodnější pracovat s veličinami intenzivními, nezávisujícími na velikosti systému. Je vhodné rozdělit systémy v nichž dochází k fázovým přechodům a systémy s chemickými reakcemi.

Fázové přechody, rovnováha fází

Popis fázové rovnováhy spočívá v nalezení intenzivních stavových proměnných a termodynamických rovnic popisujících složení a termodynamické chování vícesložkových a vícefázových termodynamických systémů.



Pro ukázaní přístupu použitelného pro získání intenzivních kritérií fázové rovnováhy, mějme uzavřený systém o 1 složce a 2 fázích jak je znázorněno na obrázku. Pro Gibbsovu energii tohoto systému platí:

$$G = n^{(1)} \mu^{(1)} + n^{(2)} \mu^{(2)}, [T, P]$$

kde $n^{(i)}$ je látkové množství složky ve fázi i a $\mu^{(i)}$ je chemický potenciál složky v této fázi. Pro uzavřený systém s přechodem látek mezi fázemi musí platit:

$$n^{(1)} + n^{(2)} = konst$$

Přechodem látek mezi fázemi se mění Gibbsova energie systému. Pro malou změnu Gibbsovy energie za $[T, P]$ s využitím předcházející rovnice platí:

$$dG = dn^{(1)} \mu^{(1)} + dn^{(2)} \mu^{(2)} = dn^{(1)} (\mu^{(1)} - \mu^{(2)}) [T, P].$$

V rovnováze $dG=0$ J tj.:

$$\mu^{(1)} - \mu^{(2)} = 0 \text{ J / mol}$$

Tedy chemický potenciál složky je stejný v každé fázi, kde je složka přítomna. Tento dílčí závěr lze zobecnit do **intenzivního kritéria fázové rovnováhy** výrokem:

Při fázové rovnováze je chemický potenciál každé složky stejný ve všech fázích, kde je složka přítomna.

Pro obecnou složku k přítomnou ve fázích (1), (2), ... (N) píšeme

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(N)}$$

Teplota a tlak musí být v rovnováze rovněž stejné ve všech fázích.

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(N)} ; P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(N)}$$

Na základě intenzivního kritéria fázové rovnováhy lze odvodit **Gibbsovo fázové pravidlo**, které určuje počet intenzivních stavových proměnných (stupňů volnosti) ν , které můžeme nezávisle volit, abychom popsali danou fázovou rovnováhu. Zbytek intenzivních proměnných pak závisí na zvolených proměnných. Intenzivní nezávislé stavové proměnné v homogenním systému o N složkách jsou T, P , molární zlomky x_1, \dots, x_{N-1} , protože platí, že součet molárních zlomků je roven 1 a tedy jeden lze vyjádřit pomocí ostatních molárních zlomků.

Mějme N -složkový systém se složkami v pf fázích. K popisu takového systému volíme intenzivní proměnné T, P (2 proměnné) a složení systému popíšeme $pf(N-1)$ nezávislými molárními zlomky (v každé fázi je součet molárních zlomků roven 1). Potřebujeme tedy

$$2 + pf(N-1) \quad \text{intenzivních proměnných}$$

Tyto proměnné nejsou nezávislé; platí podmínky rovnosti chemických potenciálů, kterých je

$$N(pf-1) \quad \text{podmínek.}$$

Po odečtení druhého vzorce od prvního dostaneme vzorec

$$\nu = 2 + pf(N-1) - N(pf-1) = 2 - pf + N.$$

Pokud mezi složkami probíhá C chemických reakcí, pak je nutné ν zmenšit a platí:

$$\nu = 2 - pf + N - C.$$

JEDNOSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

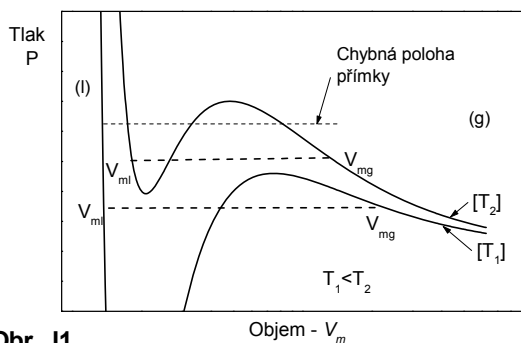
$$\text{Jedna fáze } \nu = 1 + 2 - 1 = 2$$

Tedy volbou tlaku a teploty jsou určeny další stavové proměnné (V_m) i stavové funkce. Nakreslíme-li si však např. van der Waalovu stavovou rovnici v souřadnicích $p - V_m$ (viz Obr. J1), pak je zřejmé, že pro jednu hodnotu tlaku a jednu hodnotu teploty můžeme dostat jednu nebo tři hodnoty molárního objemu. Pokud dostaneme jednu hodnotu, pak tato udává molární objem plynné nebo kapalné fáze. Tedy volbou teploty a tlaku je molární objem určen. To je v soulase se stavovou rovnicí.

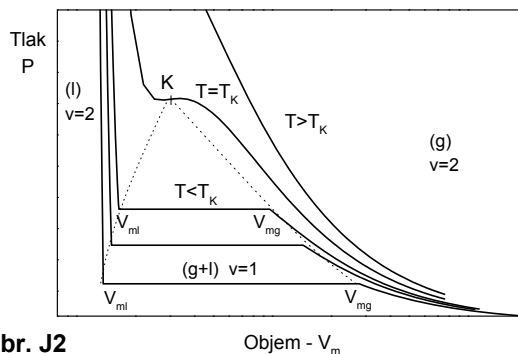
$$\text{Dvě fáze } \nu = 1 + 2 - 2 = 1$$

Volbou teploty je určen tlak a objem fází v rovnováze. Pro zvolený tlak řešení van der Waalovy dává tři reálné hodnoty molárních objemů (viz čárkovaná přímka). Prohlásíme-li nejvyšší hodnotu s molárním objemem plynné fáze V_{mg} a nejnižší hodnotu s molárním objemem kapaliny V_{ml} , pak existuje jen jedna poloha této přímky- tlak pro niž hodnoty chemického potenciálu jsou po dosažení hodnot V_{mg} a V_{ml} stejné. Mezi těmito dvěma body je skutečný průběh stavového chování dán ne matematickým popisem z Obr. J1, ale přímkou dle Obr. J2.

Hodnoty tlaků odpovídajících rovným úsekům v Obr. J2 udávají tlak, při němž je při dané teplotě v rovnováze kapalná a plynná fáze. Tomuto tlaku se říká tlak (tenze) nasycených par, značí se P^0 . Lze ho naměřit v těsné blízkosti rovinného rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází.



Obr. J1



Obr. J2

Z Obr. J2 je zřejmé, že zvyšováním teploty se hodnoty objemů kapalné a plynné fáze k sobě blíží a pro teplotu T_K jsou stejné. Tato teplota se nazývá kritická teplota, bod **K** je kritický bod, v němž mizí rozhraní mezi kapalinou a plynem. Neexistence fázového rozhraní vede k velmi specifickým vlastnostem plynu při kritických podmínkách, což lze využít při přípravě nových materiálů. Např. voda za těchto podmínek rozpouští dobře křemen nebo měď.

Z grafu J2 je zřejmé, že pro teplotu vyšší než kritická teplota dostaneme pro jednu hodnotu tlaku jen jednu hodnotu objemu. Tedy **pro teploty vyšší než T_K nelze plyn zkapalnit žádným tlakem**. Proto se pro plynnou fázi s teplotou nižší než kritická Obr. J3. používá pojem páry.

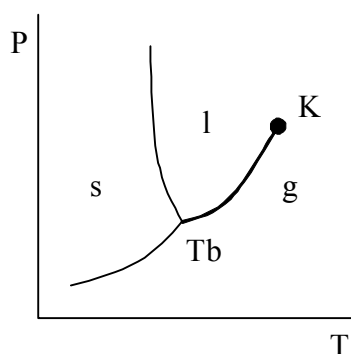
Konstanty van der Waalsovy rovnice lze vyjádřit pomocí hodnot tlaku, teploty a objemu v kritickém bodě. K tomu použijeme rovnice

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_K = -\frac{RT_K}{(V_{mK} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mK}^3} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_K = \frac{2RT_K}{(V_{mK} - b)^3} - \frac{6a}{V_{mK}^4} = 0$$

$$P_K = \frac{RT_K}{V_{mK} - b} - \frac{a}{V_{mK}^2}$$

Z těchto tří rovnic pak

$$V_{mK} = 3b \quad P_k = \frac{a}{3V_{mK}^2} = \frac{a}{27b^2} \quad T_k = \frac{8}{3} \frac{V_{mK} \cdot P_k}{R}$$



Obr. J3

Vyneseme-li hodnoty tlaku nasycených par P^0 proti odpovídajícím rovnovážným teplotám, dostaneme průběhy schematicky znázorněné v Obr. J3. V tomto obrázku T_b označuje trojný bod, v němž jsou v rovnováze tři fáze – pevná, kapalná a plynná. Pro vodu je trojný bod definován teplotou $0.01 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Z Obr. J2 a J3 lze učinit závěr, že tlak má jen velmi malý vliv na hodnotu molárního objemu kapalné fáze nebo teplotu tání pevné fáze. To lze tvrdit obecně pro jakoukoliv vlastnost pevné nebo kapalné fáze.

Matematický popis rovnovážných křivek v Obr. J3 lze odvodit nezávisle na stavové rovnici použitím intenzivního kriteriia rovnováhy dvou fází A a B v jednosložkové soustavě tj..

$$\mu^{(A)} = G_m^{(A)}(T, P) = \mu^{(B)} = G_m^{(B)}(T, P)$$

Tato rovnice definuje závislost p na T. Pro vratné změny platí

$$dG_m^{(A)}(T, P) = -S_m^{(A)}dT + V_m^{(A)}dP = -S_m^{(B)}dT + V_m^{(B)}dP = dG_m^{(B)}(T, P)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^{(A)} - S_m^{(B)}}{V_m^{(A)} - V_m^{(B)}} = \frac{\Delta S_{faz}}{\Delta V_{faz}} = \frac{\Delta H_{faz}}{T\Delta V_{faz}}$$

Poslední rovnice se jmenuje **Clausiova rovnice** a lze ji bez další úpravy použít pro popis rovnováhy mezi kondenzovanými pevnými fázemi (alotropické změny) a mezi kapalnou a pevnou fází (tání, tuhnutí). Protože vlastnosti, těchto kondenzovaných soustav nezávisí prakticky na tlaku, lze použít její zjednodušený tvar:

$$\Delta T = \Delta P \left(\frac{T\Delta V}{\Delta H} \right)_{NT}$$

kde veličiny v závorce se berou při normální teplotě (NT) tání (tuhnutí, modifikace)

Pro rovnováhu v soustavách, kde se vyskytuje parní fáze (vypařování, sublimace) platí $V_{mg} \gg V_{ml}$. Pak Clausiovu rovnici lze přepsat na rovnici **Clausiovu-Clappeyronovu**:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{H_{mg} - H_{mc}}{TV_{mg}} \stackrel{id. plyn}{=} \frac{\Delta H_{vyp(subl)}}{RT^2} P$$

Integrací této diferenciální rovnice za předpokladu, že ΔH_{vyp} nebo ΔH_{subl} nezávisí na teplotě dostaneme integrovaný tvar Clausiovy-Clappeyronovy rovnice

$$\ln \frac{P_2^0}{P_1^0} = -\frac{\Delta H_{vyp}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

kde za T_1 můžeme dosadit teplotu normálního bodu varu tj. tlak par $P_1^0 = 101,3 \text{ kPa}$. Clausiova-Clappeyronova rovnice říká, že tlak nasycených par s teplotou exponenciálně roste (do T_K).

Empirické rovnice pro závislost tlaku par na teplotě: Antoineova rovnice

$$\log P^0 [\text{kPa}] = A - \frac{B}{t + C},$$

kde A, B, C jsou konstanty získané experimentálně, které jsou pro řadu sloučenin tabelované, t je teplota ve stupních Celsia. Antoineova rovnice předpokládá závislost výparného tepla na teplotě.

DVOJSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

Pokud v systému je teplota nižší než jsou kritické teploty obou složek, pak mluvíme o

Rovnováhách kapalina - pára, tj. destilační rovnováhách

Pro popis jednofázového systému musíme volit $\nu = 2 + 2 - 1 = 3$ intenzivní proměnné tj. teplotu, tlak a složení kapalné (molární zlomek x_1) nebo plynné (molární zlomek y_1) fáze.

Systém se dvěma fázemi: $\nu = 2 + 2 - 2 = 2$

Pak volíme-li x_i a T je určeno složení páry y_i a P

volíme-li x_i a P je určeno y_i a T .

Pro standardní stavy u obou kapalných složek jako čistá kapalná složka za teploty a tlaku soustavy a u plynných složek jako čistá plynná složka ve stavu ideálního plynu za teploty systému a tlaku 101,325 kPa, lze psát

$$\mu_1(l) = \mu_1(g) \quad \mu_2(l) = \mu_2(g)$$

$$\mu_1(l) = \mu_1^0(l) + RT \ln(x_1 \gamma_1) \quad \mu_1(g) = \mu_1^0(g) + RT \ln\left(\frac{P_1}{101,325}\right)$$

$$\mu_2(l) = \mu_2^0(l) + RT \ln(x_2 \gamma_2) \quad \mu_2(g) = \mu_2^0(g) + RT \ln\left(\frac{P_2}{101,325}\right)$$

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\mu_1^0(g) - \mu_1^0(l)}{RT}\right) = \frac{a_1(g)}{a_1(l)} = \frac{\frac{P_1}{101,325}}{x_1 \gamma_1} = \frac{\frac{P_1^0}{101,325}}{1}$$

$$K_2 = \exp\left(-\frac{\mu_2^0(g) - \mu_2^0(l)}{RT}\right) = \frac{a_2(g)}{a_2(l)} = \frac{\frac{P_2}{101,325}}{x_2 \gamma_2} = \frac{\frac{P_2^0}{101,325}}{1}$$

V rovnicích K označují rozdělovací poměry, což jsou konstanty závislé jen na teplotě a tlaku. Pokud se složky v plynné fázi chovají jako ideální plyny a platí Daltonův zákon pro jejich směs, pak $f=P$ a poslední dva členy v předcházejících rovnicích lze napsat ve tvaru

$$P_1 = P_1^0 x_1 \gamma_1 = P y_1 \quad P_2 = P_2^0 x_2 \gamma_2 = P y_2$$

kde P^0 označuje tlak nasycené páry čisté kapalně složky, který lze určit z Clausiovy-Clappeyronovy rovnice nebo Antoineovy rovnice.

Aktivitní koeficienty γ_1 a γ_2 vyjadřují skutečnost, že při přechodu čistých kapalných složek do směsi dojde v důsledku rozdílnosti jejich velikosti a polarit k objemovým a energetickým změnám. Pro vyjádření závislosti aktivitních koeficientů na složení, teplotě a tlaku existuje řada rovnic a modelů. Jedním z modelů je model regulárního roztoku pro nějž

$$\ln \gamma_1 = b(T, P) \cdot x_2^2; \quad \ln \gamma_2 = b(T, P) \cdot x_1^2$$

Název regulární vychází z předpokladu, že při smíšení složek dochází ke změnám entropie odpovídajícím pouze změnám koncentrace a ne změnám velikosti a uspořádání molekul. Proto konstanta b je u tohoto modelu nepřímo úměrná T , tj. $b \sim 1/T$.

Jsou-li aktivitní koeficienty jednotkové, což vyjadřuje situaci, kdy interakce mezi všemi molekulami (1-1, 2-2 a 1-2) jsou stejné, pak předcházející rovnice přejdou v Raoultův zákon popisující ideální roztok

$$P_1 = P_1^0 x_1 = P y_1; \quad P_2 = P_2^0 x_2 = P y_2$$

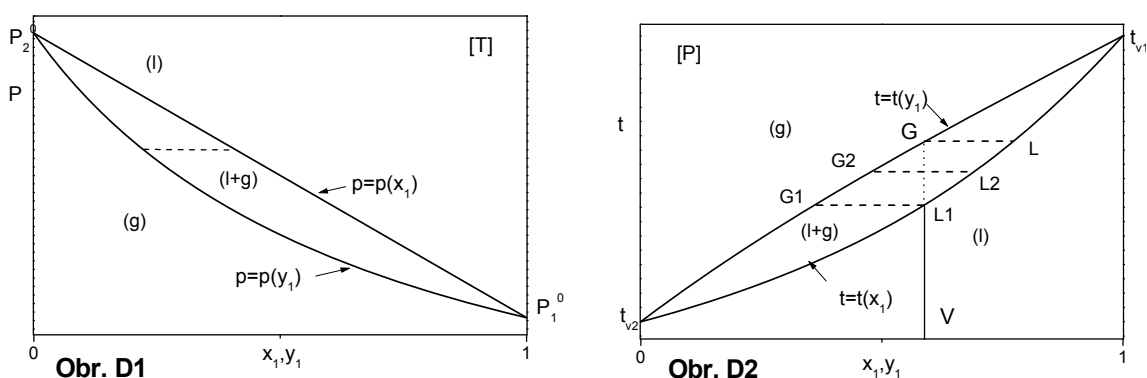
Z posledních dvou rovnic lze vyjádřit tlak jako funkci složení kapalně fáze (x_i) nebo plynně fáze.

$$P = P_1^0 x_1 + P_2^0 (1 - x_1) \quad P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_1^0 y_1 + P_2^0 (1 - y_1)}$$

Vynesením těchto závislostí do grafu při konstantní teplotě dostaneme Obr. D1. Pokud je tlak

konstantní a vyjádříme z těchto rovnic numericky teplotu (je obsažena v tlacích nasycených par čistých složek p_1^0 a p_2^0) můžeme nakreslit Obr. D2. Opačný sklon křivek v Obr. D1 a D2 vyplývá z faktu, že nižší tlak par čisté složky 1 (Obr. D1) odpovídá vyšší teplotě varu v Obr. D2.

Vyjdeme-li z roztoku o složení V a budeme zvyšovat jeho teplotu, nebude se stav měnit ($v=2$ pro zvolený konstantní tlak) až do teploty odpovídající bodu L1, kde se objeví první podíly páry se složením označeným G1 a $v=1$. Protože pracujeme při konstantním tlaku a zvolili jsme složení kapalné fáze, tím musí být přesně určeno složení plynné fáze. Toto složení definuje bod G1, kde rovnoběžka s osou X (teploty fází v rovnováze musí být stejné) procházející bodem L1, protíná křivku $t = t(y_1)$. Další zvyšování teploty znamená přibývání parní fáze, jejíž složení se mění podle křivky G1-G. Současně ubývá kapalné fáze, jejíž složení se mění podle křivky L1-L. Jakmile teplota dosáhne té odpovídající bodu L, máme v systému jen velmi málo kapalné fáze. Další zvyšování teploty znamená již ohřev plynné fáze a $v=2$.



Pákové pravidlo

Látková množství kapalné a parní fáze pro určitou teplotu lze určit z pákového pravidla vzhledem k bodu V. Podle obrázku D2 platí

$$n(G2) \times \text{rameno } (G2-V) = n(L2) \times \text{rameno } (V-L2)$$

Délku ramen lze v grafu změřit pravítkem nebo vyjádřit pomocí molárních zlomků jedné ze složek. Pak

$$n(G2) \times (y_1(G2) - x_1(V)) = n(L2) \times (x_1(V) - x_1(L2))$$

$$n(V) = n(G2) + n(L2)$$

Tyto rovnice vyjadřují látkovou bilanci.

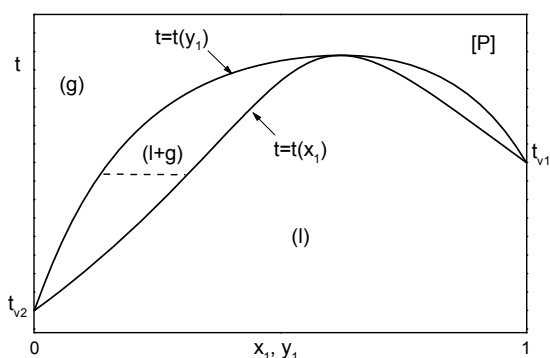
Pozn.: Pokud bude složení v grafu D2 vyjádřeno pomocí hmotnostních zlomků, bude látkové množství v předchozích vzorcích nahrazeno hmotnostmi.

Při tvorbě ideálního roztoku nedochází k energetickým ani objemovým změnám. Ideální roztok budou tvořit zejména sloučeniny podobné strukturně i vazebně (např. alifatické uhlovodíky jako pentan a hexan nebo propan a butan nebo uhlovodíky aromatické jako toluen a xylen).

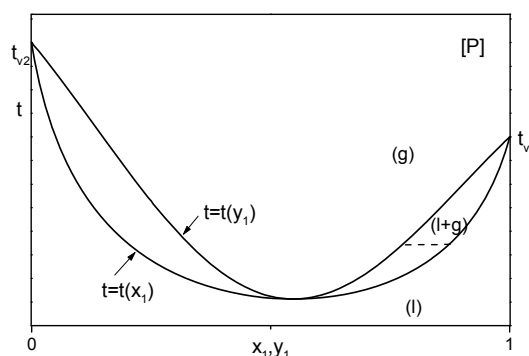
Neideální chování složek v roztoku, tj. hodnoty aktivitních koeficientů různé od jedničky, vede k deformaci křivek nakreslených v Obr. D1 a D2. Jedním z důsledků je tvorba azeotropu s maximem (Obr. D3) nebo minimem (Obr. D4) bodu varu. V azeotropické směsi $x_1=y_1$.

Azeotropu s minimem bodu varu má směs ethanolu s vodou (systém v nichž se uplatňují

vodíkové můstky). Azeotropy s maximem bodu varu lze nalézt u roztoků minerálních kyselin ve vodě (HCl, HNO₃).



Obr. D3

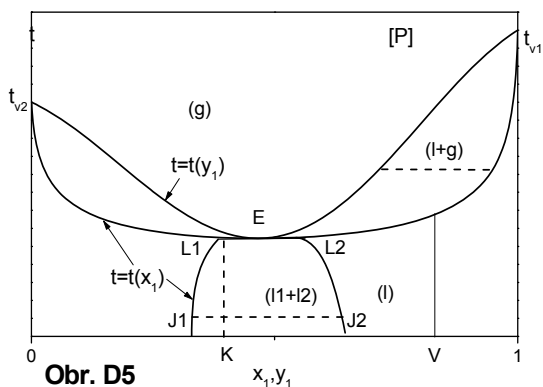


Obr. D4

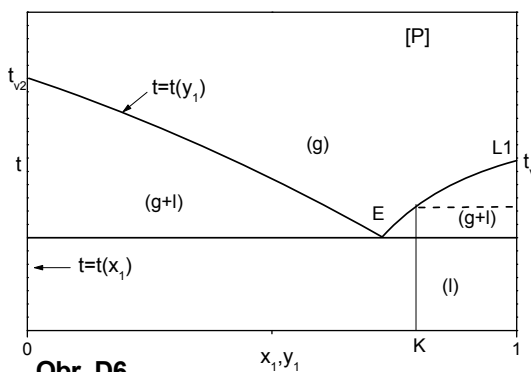
Dalším zvětšováním různosti mezi vlastnostmi obou složek (velikost, polarita) může dojít k situaci, kdy obě složky vytvoří dvě kapalně fáze. Tyto případy jsou schematicky ukázány v Obr. D5 a D6.

Diagram znázorněný na Obr. D5 schematicky popisuje stavové chování směsi voda-butanol. Pokud namícháme kaplnou směs o složení V, bude tato směs homogenní, jednofázová. Změny chování směsi při jejím zahřívání se dají popsat podobně jako u výše uvedeného ideálního roztokku. Rozdílné chování má ale směs o složení K, která se po smíchání složek 1 a 2 při dané teplotě rozpadne na dvě kapalně fáze o složení J1 a J2 ($v=1$). Podle pákového pravidla bude více fáze o složení J1. Zahříváním směsi se bude složení obou fází měnit podle křivky J1-L1 a J2-L2. Při teplotě odpovídající bodům L1 a L2 se objeví parní fáze o složení E ($v=0$). Dalším zahříváním se teplota nebude měnit, ale bude ubývat kapalných fází. Jakmile ze systému zmizí kapalná fáze o složení L2 (je jí méně) změní se stupeň volnosti na $v=1$

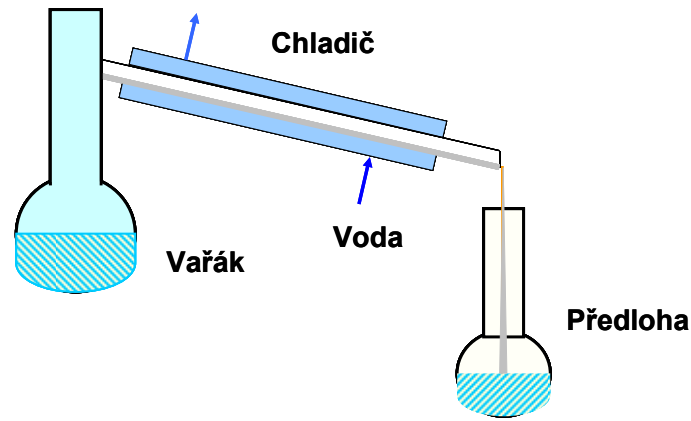
Obr. D6 znázorňuje případ, kdy jsou složky nemísitelné v kapalně fázi (např. voda a toluen). U těchto systémů se po smíchání složek 1 a 2 systém rozpadne na dvě kapalně fáze odpovídající prakticky čistým složkám. Zahříváním směsi o poměru složek odpovídajícím bodu K se složení fází nemění až do teploty odpovídající bodu E, kdy ze systému bude odcházet plynná fáze o tomto složení. Teplota se nebude měnit, pokud ze systému neodejde čistá složka 2 (je jí méně). Při dalším zvýšení teploty v systému je čistá kapalná složka 1 a plynná fáze o složení dané křivkou E-L1.



Obr. D5

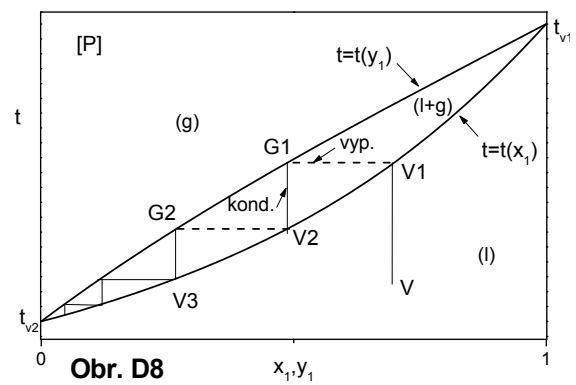
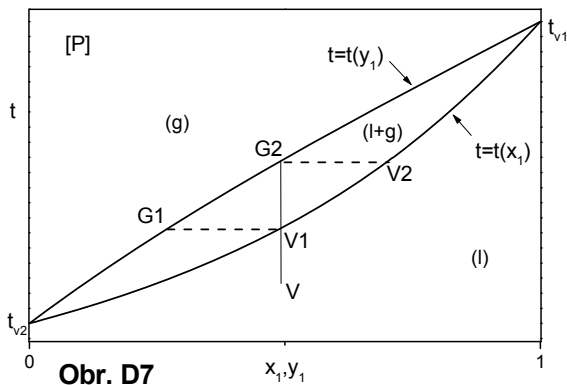


Obr. D6

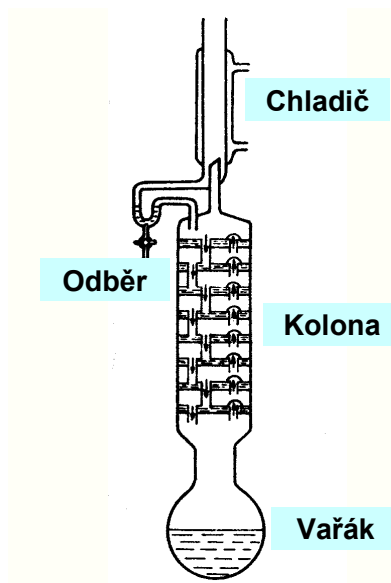


S pomocí výše uvedených diagramů lze znázornit princip důležitého průmyslového dělicího procesu – **destilace**. Destilaci lze dělit na destilaci frakční (kontinuální), rektifikaci nebo přehánění vodní parou. U destilace frakční, která je velmi často využívána v laboratoři, použijeme aparát sestávající z varné nádoby, na ní napojeného chladiče a předlohy. Směs, kterou chceme destilovat zahříváme ve varné nádobě, páry odcházejí do chladiče, zde kondenzují a kondenzát (kapalina) stéká do předlohy (viz schéma výše).

Princip frakční destilace je zřejmý z Obr. D7. Zahříváním výchozí směsi V k bodu varu V1, dostaneme první podíl páry (a kondenzátu) o složení G1. Zvyšováním teploty se směs ve varné nádobě ochuzuje o těkavější složku a její složení se mění podél křivky V1-V2 (viz Obr. D7), zatímco složení kondenzátu se mění dle křivky G1-G2. Teplota ve vařáku stoupá až na hodnotu G2, kdy je veškerý obsah varné nádoby vypařen.

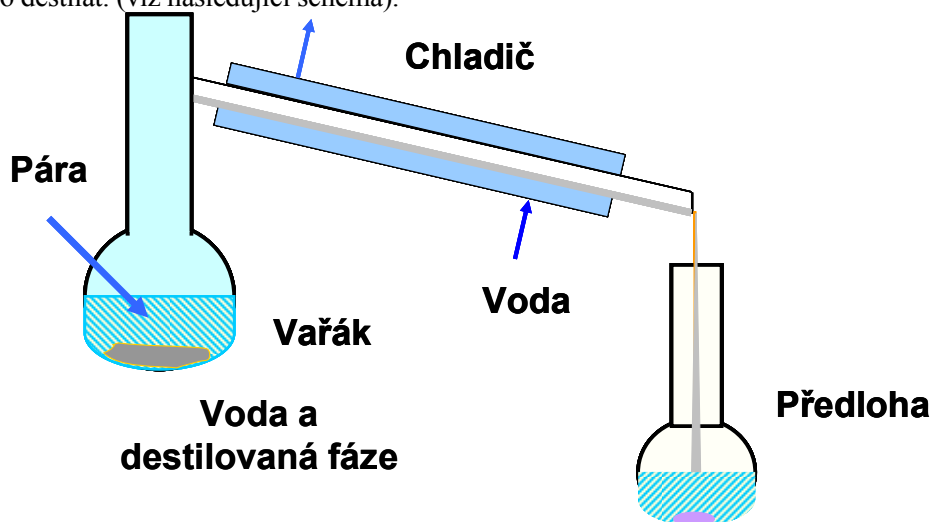


U **rektifikace** přístroj sestává z varné nádoby k níž je připojena kolona s přepážkami nebo naplněná náplní (skleněné kuličky, keramické tvarovky ..) – viz následující schéma. K vrcholu kolony je připojen chladič s odběrem destilátu. Páry z varné nádoby přicházejí na první patro, kde je kapalina, která stéká rovněž do varné nádoby. Na patře dochází ke kondenzaci par a vypařování kapaliny (teplota je nižší než ve varné nádobě). Páry z prvního patra postupují na patro druhé, kde se proces opakuje při nižší teplotě.



Princip rektifikace je ukázán v diagramu na Obr. D8. Složení par odcházejících z varné nádoby udává bod G1, jejich kondenzaci popisuje přímka G1-V2. Vypaření kapaliny na prvním patře pak popisuje přímka V2-G2. U tohoto typu destilace se definuje **rovnovážný dělicí stupeň**, který zahrnuje jedno vypaření a kondenzaci. Jde tedy o přímky V2-G2 a G2-V3. Počet těchto stupňů lze určit z diagramu (na Obr. D8 jsou 3). U skutečné kolony je počet dělicích stupňů menší než je počet rovnovážných stupňů a tedy destilace neproběhne do takového stupně jako je znázorněno v diagramu. U azeotropických směsí s minimem bodu varu lze rektifikací získat pouze azeotrop.

Destilaci s vodní parou používáme u složek nemísitelných v kapalně fázi (Obr. D6). V tomto případě přístroj sestává z varné nádoby do níž je přiváděna vodní pára, chladiče napojeného na varnou nádobu a předlohy pro destilát. (viz následující schéma).



Vodní pára přiváděná do vařáku částečně z kondenzuje a ohřeje dvoufázovou směs na teplotu, kdy se objeví podíl parní fáze (složení bod E na Obr. D6).. Páry (jsou homogenní) kondenzují v chladiči a do předlohy stéká dvoufázový kondenzát. Důležité je, že vypaření dvoufázové směsi ve varné nádobě probíhá při teplotách blízkých teplotě varu vody (pokud druhá složka má bod varu mnohem vyšší než voda). To umožní získat bez rozkladu řadu organických sloučenin (jako jsou silice pro potravinářství a

parfumerii), které by např. rektifikací nebylo v důsledku vysokých teplot možné získat.

Rovnováha kapalina-plyn - rozpustnost plynů

Na rozdíl od předcházejících rovnováh, zde je teplota systému obvykle vyšší než kritická teplota rozpouštěného plynu.

$$\text{Pro dvě fáze } \nu=2+2-2=2$$

Zadáním teploty a tlaku je určeno složení kapalné i plynné fáze.

Při volbě standardního stavu čistá kapalná látka za teploty a tlaku systému pro rozpouštědlo (složka 1) a hypotetického stavu, kdy čistý rozpuštěný plyn (2) by za teploty a tlaku systému měl stejné interakce jako v nekonečně zředěném roztoku (standardní stav „nekonečného zředění“), lze napsat rovnice pro rovnováhu v tomto systému ve tvaru

$$P_1 = P_1^0 \cdot x_1 \cdot \gamma_1 = P y_1 \quad P_2 = H(T, P) x_2 \quad \gamma_2 = P y_2$$

$$H = 101,325 \cdot \exp\left(-\frac{G_m^0(g) - \mu_2^0(l)}{RT}\right)$$

Tyto rovnice byly odvozeny za předpokladu, že plynné složky se chovají jako ideální plyny a plynná fáze se řídí Daltonovým zákonem. V druhé rovnici H je Henryho konstanta, μ^0 označuje chemický potenciál složky 2 ve standardním stavu „nekonečného zředění“ a G_m^0 je molární entalpie plynu při teplotě T a tlaku 101,325 kPa.

Při rozpouštění plynů obvykle platí, že $P_2 \gg P_1$ a molární zlomek rozpouštědla y_1 je velmi malý. Pak celkový tlak systému P odpovídá prakticky tlaku plynu uvedeného do kontaktu s rozpouštědlem

Závislost Henryho konstanty na teplotě

Pro odvození této závislosti využijeme poslední rovnici a obecné termodynamické vztahy pro závislost Gibbsovy energie (chemických potenciálů) na teplotě. Pak

$$\left(\frac{\partial \ln H}{\partial T}\right)_P = \frac{H_2^0(g) - \bar{H}_2^0(l)}{RT^2} = -\frac{\Delta \bar{L}_{rozp}}{RT^2}$$

U většiny plynů Henryho konstanta s teplotou roste a tedy rozpustnost plynu se snižuje. To platí do určité hranice teplot, pak v některých případech Henryho konstanta může s teplotou klesat.

Fázové rovnováhy v kondenzovaných dvousložkových kapalných soustavách

Zvětšováním rozdílnosti velikosti a chemické struktury složek (např. vody a aromatických uhlovodíků) se zvyšují odpudivé síly mezi jejich molekulami, což v některých případech vede ke vzniku dalších fází a to i v kapalném stavu. Hovoříme pak o vzájemné rozpustnosti kapalných složek. Pro tento případ počet stupňů volnosti

$$\nu=2+2-2=2$$

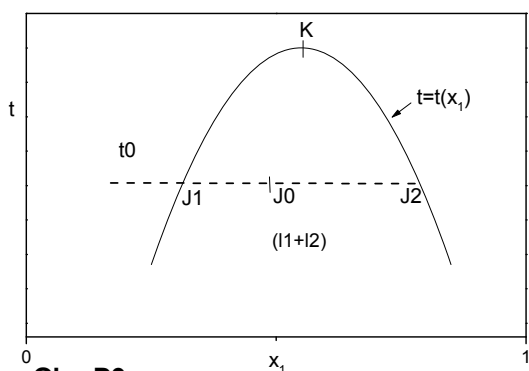
ale vzhledem k faktu, že tlak má nepatrný vliv na vlastnosti kondenzovaných soustav lze jeho vliv v širokém rozmezí tlaků zanedbat a $\nu=1$.

Pak volbou jednoho složení v jedné fázi (A) je určena teplota a složení druhé fáze (B)

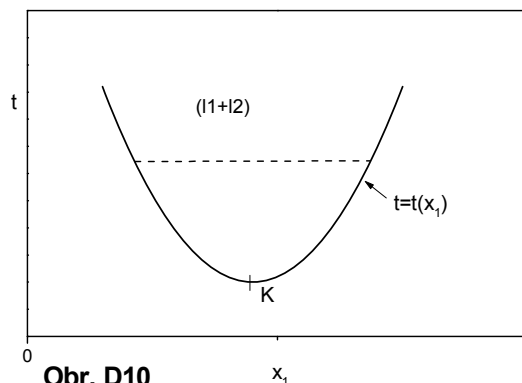
volbou teploty je určeno složení obou fází v rovnováze.

Z hlediska vzájemné rozpustnosti v kapalných fázích mohou existovat systémy s horní (obr. D9), dolní

(Obr. D10) a oběma kritickými rozpouštěcími teplotami. Zde kritická rozpouštěcí teplota určuje hranici, při níž ještě dojde ke vzniku dvou kapalných fází.



Obr. D9



Obr. D10

Pokud namícháme při teplotě t_0 kapalnou směs o složení daném bodem J_0 , pak se směs rozpadne na dvě fáze o složeních J_1 a J_2 . Pro poměr množství těchto fází platí pákové pravidlo

$$\begin{aligned} n_{J_1}(x_{1J_1} - x_{1J_0}) &= n_{J_2}(x_{1J_0} - x_{1J_2}) \\ m_{J_1}(z_{1J_1} - z_{1J_0}) &= m_{J_2}(z_{1J_0} - z_{1J_2}) \end{aligned}$$

kde x_i označuje molární zlomek složky 1 a z_i její hmotnostní zlomek. Pokud použijeme pro vyjádření složení molárních zlomků, pak množství jsou látková množství v [mol] u hmotnostních zlomků jde o váhu (hmotnost) v [kg]. Rozdíly molárních (hmotnostních) zlomků lze v grafech odměřit i pravítkem. Podobné vzorce lze napsat i pro složku 2.

Horní kritickou rozpouštěcí teplotu má systém n-hexan – nitrobenzen (asi 19 °C, pro $x_1 \approx 0,4$), dolní kritickou rozpouštěcí teplotu má systém voda – triethylamin (asi 18 °C, pro $w_1 \approx 0,35$). Systém voda-nikotin má jak dolní (60°C) tak horní (210 °C) kritické rozpouštěcí teploty.

Dalším zvětšováním rozdílnosti složek může dojít až k tomu, že jsou v kapalně fázi úplně nemísitelné a dvě koexistující fáze mají složení čistých kapalných složek. K takovým systémům patří např. voda a uhlovodíky.

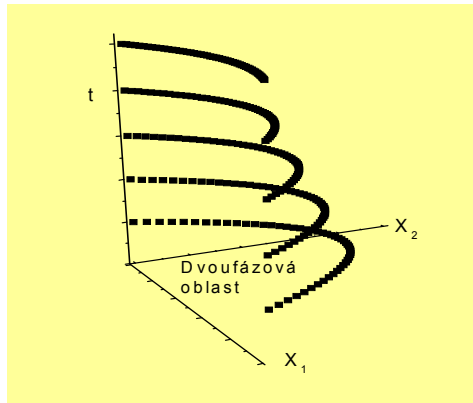
TROJSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

Destilační diagramy na Obr. D5 a D6 i diagramy na Obr. D9 a D10 ukazují, že u složek v kapalně fázi může dojít v důsledku různých mezimolekulových sil k rozpadu homogenního roztoku na dvě fáze. Tento proces je možné ovlivnit přidáním třetí složky (např. přidání acetonu ke směsi toluenu a vody), kdy při určitých poměrech všech tří složek dostaneme opět homogenní roztok. Pro termodynamický popis takových systémů je nutné uvažovat rovnováhy v trojsložkových soustavách.

U trojsložkové kapalně homogenní směsi $v=3+2-1=4$.

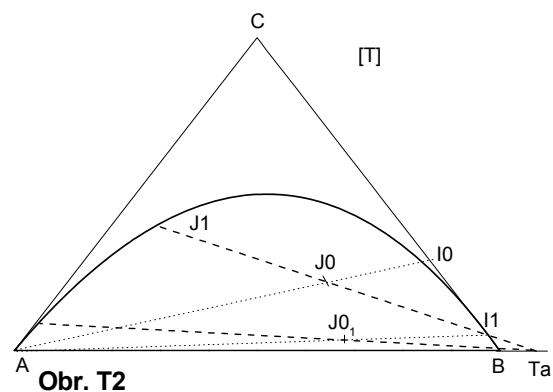
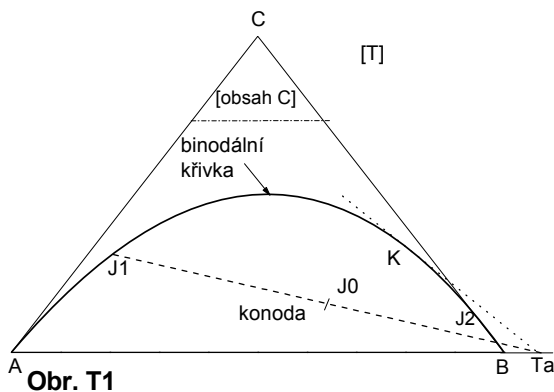
Fixací zanedbatelného vlivu tlaku v širokém rozmezí jeho hodnot dostaneme $v=3$.

Tedy volbou dvou molárních zlomků a teploty je určeno stavové chování homogenní směsi. Pro znázornění takového chování bychom ovšem potřebovali bod v následujícím prostorovém grafu. Pokud se systém rozpadne na dvě fáze ($v=2$), vyjadřuje stavové chování prostorová křivka v tomto prostorovém grafu.



Takové prostorové grafy jsou málo přehledné, a proto se většinou zakresluje stavové chování při konstantní hodnotě teploty. Tím volíme další intenzivní proměnnou; pak $v=2$ a pro znázornění nám stačí rovinný graf.

Obvykle se pro znázornění používá rovnostřanný (Gibbsův) trojúhelník (viz Obr. T1). V tomto trojúhelníku vrcholy znázorňují body složení čistých složek (100% složky, tj. molární nebo hmotnostní zlomek jednotkový). Strany pak udávají složení příslušných dvousložkových směsí tvořených složkami označenými v příslušných vrcholech. Body uvnitř trojúhelníka udávají složení trojsložkových směsí. Přímky rovnoběžné se stranou protilehlou k příslušnému vrcholu udávají složení směsí s konstantním obsahem složky označené ve vrcholu (např. čerchovaná přímka v Obr. T1 rovnoběžná se stranou AB označuje konstantní obsah složky C).



Pokud jsou složky A a B *omezeně mísitelné* (tj. tvoří po smíchání dvě kapalně fáze jako je tomu např. směs voda-toluen), pak lze přidáním třetí složky C mísitelné jak s A tak s B vzájemnou rozpustností složek A a B zvýšit a zmenšit rozsah složení při nichž systém vytvoří dvě fáze. Rovnováhu těchto dvou fází lze v trojúhelníkovém diagramu znázornit tzv. binodální křivkou. Oblast pod binodální křivkou je oblast existence dvou kapalných fází, nad ní oblast jedné fáze.

Složení kapalných fází, které jsou v rovnováze spojují spojovací přímky (konody) - viz čárkovaná přímka v Obr. T1). Konody se přibližně protínají v jedné bodě T_a (Tarasenkův bod), který leží na prodloužení strany A-B. *Konody se musí zjistit z experimentu..* K označuje kritický rozpouštěcí bod, kde jsou složení obou fází v rovnováze stejná. Namícháme-li trojsložkovou směs o složení udaném bodem J_0 , rozpadne se nám na dvě fáze o složení J_1 (bohatší na složku A) a J_2 (chudší na složku A). Naopak u trojsložkových systémů, jejichž složení je např. udáno čerchovanou přímkou v Obr. T1.

Pro matematický popis rozdělení složky C mezi fáze J1 a J2 používáme Nernstův rozdělovací koeficient K_N definovaný rovnicí

$$K_N(T, P) = \frac{x_C(J1)\gamma_C(J1)}{x_C(J2)\gamma_C(J2)} \approx \frac{x_C(J1)}{x_C(J2)}$$

U posledního členu byl využit standardní stav pro složku C jako hypotetický stav, při němž by čistá kapalná složka C měla stejné interakce jako ve směsích, kde se její molární zlomek blíží 0 (v tomto případě jsou tyto směsi tvořeny látkou A a látkou B). Pro malé koncentrace složky C jsou pak aktivitní koeficienty rovny složky C přibližně 1. Pokud složení vyjádříme hmotnostními zlomky, lze definovat Nernstův rozdělovací poměr pomocí hmotnostních zlomků.

Výše uvedené poznatky se využívají při popisu dělicí metody **extrakce** (viz Obr. T2). U této metody se k homogennímu dvousložkovému roztoku o složení I0 obsahujícímu složku C, kterou chceme odstranit přidá složka A, která je se složkou B nemísitelná. Množství přidané složky A musí být takové, aby se směs rozpadla na dvě fáze (bod J0 v Obr. T2). Kolik musíme přidat složky A určíme z pákového pravidla pro přímkou A-J0-I0 a z průběhu binodální křivky. Po oddělení obou fází dostaneme ve fázi o složení I1 podstatně vyšší obsah složky B. K této fázi můžeme opět přidat složku A a proces opakovat. Výsledkem bude prakticky čistá složka B.

Pro matematický popis procesu extrakce použijeme Nernstova rozdělovacího koeficientu a předpokladu, že množství výchozí směsi $n(I0)$ a množství přidané složky $n(A)$ se v důsledku extrakce nemění. Pak lze psát látkovou bilanci pro složku C ve tvaru

$$\begin{aligned} n(I0) \cdot x_C(I0) &= n(J1) \cdot x_C(J1) + n(I1) \cdot x_C(I1) = \\ &= n(J1) \cdot K_N \cdot x_C(I1) + n(I1) \cdot x_C(I1) \approx n(A) \cdot K_N \cdot x_C(I1) + n(I0) \cdot x_C(I1) \end{aligned}$$

Při odvození jsme použili aproximaci, že látková množství směsí o složení I0 a I1 jsou prakticky stejná (látky C je málo) a že látkové množství v bodě J1 je rovno prakticky množství přidané složky A. .

Pak

$$x_C(I1) = x_C(I0) \frac{1}{1 + \frac{n(A)}{n(I0)} K_N}$$

Pokud přidáme k- krát stejné množství složky A ke směsi, použijeme pak vzorec

$$x_C(I1)^{(k)} = x_C(I0) \frac{1}{\left(1 + \frac{n(A)}{n(I0)} K_N\right)^k}$$

Poslední vzorec vyjadřuje experimentální zkušenost, že pro odstranění složky C je lépe přidat vícekrát menší množství složky A, než 1x celkově stejné množství, protože na počtu přidání závisí výsledná koncentrace exponenciálně a na $n(A)$ jen nepřímo úměrně.

KOLIGATIVNÍ VLASTNOSTI

Vyjadřují vliv rozpuštění malého množství netěkavé látky (2) v rozpouštědle (1) na teplotu tání, varu a osmotické vlastnosti rozpouštědla. Netěkavost znamená, že látka (2) je pouze v roztoku a nepřechází do dalších fází. Jde o *kryoskopii*, tj. snížení bodu tání, *ebulioskopii*, tj. zvýšení bodu varu a *osmotický tlak*.

Využitím podmínky fázové rovnováhy (rovnost chemických potenciálů v roztoku a v pevné fázi) pro složku (1) (rozpuštěná složka je jen v roztoku) za předpokladu malých koncentrací složky (2) v roztoku (aktivitní koeficienty jsou prakticky jednotkové) dostaneme

Kryoskopie - snížení bodu tání rozpouštědla

$$\ln x_1 = -\frac{\mu_1(l) - \mu_1(s)}{RT} \rightarrow \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_{tani}}{RT^2} \approx \frac{\Delta x_1}{\Delta T} = \frac{1 - x_1}{\Delta T_{tani}}$$

$$\Delta T_{tani} \approx \frac{R \cdot T_{tani}^2}{\Delta H_{tani}} x_2 \approx \frac{R \cdot T_{tani}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{tani}} \cdot \frac{n_2}{m_1} = K_K \frac{n_2}{m_1}$$

V posledním vzorci je K_K kryoskopická konstanta, jejíž hodnota závisí jen na vlastnostech rozpouštědla.

Kryoskopie se používá pro stanovení molární hmotnosti netěkavých látek (složka 2). Při experimentu se ve zkumavce ochladí známé množství např. benzenu tak, až částečně ztuhne. Naměří se příslušná teplota tání. Pak se přidá látka (2) o známé hmotnosti. Po ustálení rovnováhy se opět změří teplota (je nižší). Z rozdílu teplot a známé K_K se určí n_2 a z přidané hmotnosti látky M_2 .

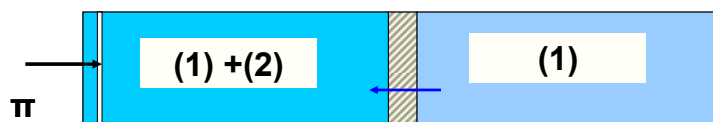
Analogicky pro ebullioskopii

Ebullioskopie - zvýšení bodu varu rozpouštědla

$$\Delta T_{var} = K_E \frac{n_2}{m_1} \quad K_E = \frac{R \cdot T_{var}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{var}}$$

Osmotický tlak Π

Vyjadřuje tlak, kterým bychom museli působit na roztok oddělený polopropustnou membránou od rozpouštědla (membrána je propustná jen pro molekuly rozpouštědla – složku (1) - viz následující obrázek), abychom rozpouštědlo zabránili pronikat do roztoku.



Platí van't Hoffův vztah.

$$\Pi = c_2 RT$$

Osmotický tlak působí v buňkách nebo v žilách

CHEMICKÉ REAKCE, CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

Pro obecnou chemickou reakci mezi n výchozími látkami A_1, \dots, A_n a m produkty B_1, \dots, B_m probíhající v uzavřené soustavě za konstantní teploty a tlaku se Gibbsova energie vyjádří vztahem

$$G = \sum_{i=1}^n n_{A_i} \mu_{A_i} + \sum_{i=1}^m n_{B_i} \mu_{B_i}$$

Látková množství reagujících látek jsou vztažena k rozsahu reakce ξ vztahy:

$$n_{A_k} = n_{A_k}^0 - \xi \nu(A_k) \quad n_{B_k} = n_{B_k}^0 + \xi \nu(B_k)$$

kde horní index 0 označuje počáteční stav, $\nu(A_k)$ je stechiometrický koeficient, s nímž výchozí látka

A_k vystupuje ve stechiometrické rovnici reakce (podobně pro B_k u produktů).

Pro malou změnu látkových množství reagujících látek pak píšeme:

$$dG = \sum_{i=1}^n -d\xi \nu(A_i) \mu(A_i) + \sum_{i=1}^m d\xi \nu(B_i) \mu(B_i) [T, P]$$

Výraz $dG/d\xi = \Delta G_r$, se nazývá **reakční izoterma** a vyjadřuje změnu Gibbsovy energie uzavřeného systému s chemickou reakcí při jednotkové změně rozsahu reakce. U samovolných dějů $\Delta G_r < 0$ J/mol. V rovnováze $\Delta G_r = 0$ J/mol, pro zakázané reakce (nemohou probíhat směrem zleva-doprava jak to odpovídá zápisu stechiometrickou rovnicí) $\Delta G_r > 0$ J/mol. Po vyjádření chemických potenciálů pomocí aktivit a standardních chemických potenciálů lze psát

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r = \sum_{i=1}^n -\nu(A_i) [\mu^0(A_i) + RT \ln a(A_i)] + \sum_{i=1}^m \nu(B_i) [\mu^0(B_i) + RT \ln a(B_i)] [T, P]$$

$$\Delta G_r = \sum_{i=1}^m \nu(B_i) \mu^0(B_i) - \sum_{i=1}^n \nu(A_i) \mu^0(A_i) + RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^m a(B_i)^{\nu(B_i)}}{\prod_{i=1}^n a(A_i)^{\nu(A_i)}} \right)$$

V poslední rovnici symbol Π vyjadřuje součin, tedy členy za ním jsou činitelé mezi nimiž je znaménko -krát. V čitateli logaritmu je m činitelů, ve jmenovateli n činitelů. Aktivity a se vyjádří pomocí složení směsi, pro níž chceme určit směr reakce. Symbol μ^0 označuje standardní chemické potenciály reagujících složek.

V rovnováze je argument logaritmu vytvořen pomocí rovnovážných aktivit a je to konstanta označovaná K_a a závisící pouze na teplotě a tlaku. Tato konstanta nezávisí na rovnovážném složení, a z tohoto hlediska je volen název rovnovážná konstanta. Platí

$$0 = \sum_{i=1}^m \nu(B_i) \mu^0(B_i) - \sum_{i=1}^n \nu(A_i) \mu^0(A_i) + RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^m a(B_i)^{\nu(B_i)}}{\prod_{i=1}^n a(A_i)^{\nu(A_i)}} \right)_{rovn} = \Delta G_r^0 + RT \ln K_a$$

V poslední rovnici ΔG_r^0 je standardní změna Gibbsovy energie při reakci.

Vyjádření rovnovážné konstanty pomocí složení rovnovážné směsi

Podle volby standardního stavu můžeme dostat různá vyjádření rovnovážné konstanty pomocí složení rovnovážné směsi. Obecně pro reakci probíhající v plynné, kapalně a pevné fázi lze rovnovážnou konstantu zapsat jako

$$K_A = K_{Ag} K_{Al} K_{As} \cdot$$

Pokud některá fáze se v reakci nevyskytuje, pak příslušný činitel je roven 1 (Např. pro reakci probíhající jen v plynné fázi je $K_{Al} = 1$ a $K_{As} = 1$).

Reakce v plynné fázi

Pokud pro reagující plynné látky zvolíme standardní stav čistého ideálního plynu za teploty systému a tlaku 101,325 kPa a za předpokladů, že látky se chovají jako ideální plyny a jejich směs se řídí Daltonovým zákonem lze K_{Ag} vyjádřit vztahy

$$K_{Ag} = \frac{\left(\prod_{i=1}^m a(Bi)^{v(Bi)} \right)}{\left(\prod_{i=1}^n a(Ai)^{v(Ai)} \right)}_{rovň} = \frac{\left(\prod_{i=1}^m P(Bi)^{v(Bi)} \right)}{\left(\prod_{i=1}^n P(Ai)^{v(Ai)} \right)} \left(\frac{1}{101,3} \right)^{\Delta v_g} =$$

$$= \frac{\left(\prod_{i=1}^m y(Bi)^{v(Bi)} \right)}{\left(\prod_{i=1}^n y(Ai)^{v(Ai)} \right)} \left(\frac{P}{101,3} \right)^{\Delta v_g} = \frac{\left(\prod_{i=1}^m n(Bi)^{v(Bi)} \right)}{\left(\prod_{i=1}^n n(Ai)^{v(Ai)} \right)} \left(\frac{P}{101,3 \sum_g n_g} \right)^{\Delta v_g}$$

V předcházejících rovnicích, je **P** tlak v systému **PAi** – parciální tlak, **y(Ai)**- molární zlomek a **n(Ai)** – látkové množství výchozí látky Ai (Bi označuje produkt) v rovnováze. Symbol $\sum n_g$ označuje součet rovnovážných látkových množství všech plynných složek (reagující složky i inertní) Δv_g je změna stechiometrického čísla v plynné fázi vyjádřena pomocí stechiometrických koeficientů reagujících plynných látek

$$\Delta v_g = \sum_{i=1}^m v(Bi) - \sum_{i=1}^n v(Ai)$$

Pro použití si vybereme příslušnou rovnici dle toho, v čem je vyjádřeno rovnovážné složení.

Reakce v kapalně fázi

Pro standardní stav čistá kapalná složka za teploty a tlaku systému nebo čistá kapalná složka, která by měla stejné interakce jako v roztoku nekonečně zředěném a za předpokladů, že směs reagujících kapalných látek se chová jako ideální roztok (tj. všechny aktivní koeficienty jsou jednotkové) lze K_{Al} vyjádřit vztahy

$$K_{Al} = \frac{\left(\prod_{i=1}^m a(Bi)^{v(Bi)} \right)}{\left(\prod_{i=1}^n a(Ai)^{v(Ai)} \right)}_{rovň} = \frac{\left(\prod_{i=1}^m x(Bi)^{v(Bi)} \right)}{\left(\prod_{i=1}^n x(Ai)^{v(Ai)} \right)} = \frac{\left(\prod_{i=1}^m n(Bi)^{v(Bi)} \right)}{\left(\prod_{i=1}^n n(Ai)^{v(Ai)} \right)} \left(\frac{1}{\sum_l n_l} \right)^{\Delta v_l}$$

V těchto rovnicích je **x(Ai)**-molární zlomek, **n(Ai)**- látkové množství výchozí látky Ai v rovnovážném roztoku. Symbol $\sum n_g$ označuje součet rovnovážných látkových množství všech kapalných složek (reagující složky i rozpouštědla) Δv_g je změna stechiometrického čísla u reagujících kapalných složek definovaná obdobně jako pro plynné složky.

Reakce v pevně fázi

Pro standardní stav čistá pevná složka za teploty a tlaku systému a za předpokladu, že pevné složky jsou většinou nemísitelné

$$K_{As} = 1.$$

Vyjádření rovnovážné konstanty pomocí termodynamických dat

Pro toto vyjádření lze vyjít ze základní definice

$$-RT \ln K_A = \Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$

kde horní index 0 označuje, že příslušné veličiny byly s pomocí standardních chemických potenciálů.

Výpočet ΔG_r^0

1. Ze slučovacích Gibbsových energií ΔG_{sl}^0 tabelovaných pro příslušnou reakční teplotu a tlak

$$\Delta G_r^0 = \sum_{i=1}^m \nu(Bi) \Delta G_{sl}^0(Bi) - \sum_{i=1}^n \nu(Ai) \Delta G_{sl}^0(Ai)$$

2. Z G-funkcí a slučovacích tepel tabelovaných pro příslušnou reakční teplotu a tlak

G-funkce GF jsou teoreticky vypočítané veličiny definované vztahem

$$GF = \left(\frac{G^0 - H_{298K}^0}{T} \right)$$

S jejich využitím

$$\Delta G_r^0 = T \sum_{i=1}^m \nu(Bi) GF(Bi) - T \sum_{i=1}^n \nu(Ai) GF(Ai) + \Delta H_r^0(298K)$$

kde standardní změnu entalpie při 298 K vypočteme ze slučovacích entalpií tabelovaných při teplotě 298 K.

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=1}^m \nu(Bi) \Delta H_{sl}^0(Bi) - \sum_{i=1}^n \nu(Ai) \Delta H_{sl}^0(Ai) \quad T = 298K$$

3. Ze slučovacích tepel a absolutních entropií S^0 tabelovaných pro reakční teplotu a tlak

$$\Delta H_r^0 = \sum_{i=1}^m \nu(Bi) \Delta H_{sl}^0(Bi) - \sum_{i=1}^n \nu(Ai) \Delta H_{sl}^0(Ai) \quad T = T_{reakce}$$

$$\Delta S_r^0 = \sum_{i=1}^m \nu(Bi) S^0(Bi) - \sum_{i=1}^n \nu(Ai) S^0(Ai), \quad T = T_{reakce}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$

4. Ze slučovacích tepel a absolutních entropií tabelovaných při jiné teplotě T_1 než reakční a ze závislostí molárních tepelných kapacit za konstantního tlaku na teplotě.

$$\Delta H_r^0(T) = \Delta H_r^0(T_1) + \Delta A(T - T_1) + \frac{\Delta B}{2}(T^2 - T_1^2) + \frac{\Delta C}{3}(T^3 - T_1^3) - \Delta D \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$$

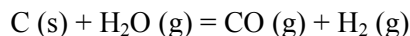
$$\Delta S_r^0(T) = \Delta S_r^0(T_1) + \Delta A \ln \left(\frac{T}{T_1} \right) + \Delta B(T - T_1) + \frac{\Delta C}{2}(T^2 - T_1^2) - \frac{\Delta D}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1^2} \right)$$

Pak pro každou reagující složku musíme znát koeficienty A,B,C,D u závislosti

$$C_{pm} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

Znalost hodnoty rovnovážné konstanty umožní výpočet rovnovážného složení. To nám udává maximálně dosažitelný stupeň zreagování výchozích látek. Pomocí rovnovážné konstanty lze určit nejen rovnovážný rozsah reakce, ale nastavit složení směsi výchozích látek tak, aby jedna zreagovala úplně.

Př.: U reakce



umožní chemická rovnováha určit kolik molů vodní páry je třeba uvést do kontaktu s 1 molem žhavého uhlíku, aby úplně zreagoval. Tuto situaci popisuje následující tabulka

	Poč. [mol]	Rovn. [mol]
C (s)	1	0
H ₂ O (g)	n	n-1
CO (g)	0	1
H ₂ (g)	0	1

Rovnovážnou konstantu pro tuto reakci lze vyjádřit vztahem

$$K_A = \left(\frac{n(H_2)n(CO)}{n(H_2O)} \right) \left(\frac{P}{101,325(n(H_2O) + n(H_2) + n(CO))} \right)^1 = \frac{1.1}{n-1} \left(\frac{P}{101,325} \right) \frac{1}{n+1}$$

Ze znalosti rovnovážné konstanty a tlaku, lze určit hodnotu n.

Chemická rovnováha dává i obecné přístupy, jak zvýšit rovnovážný rozsah reakce pomocí

Ovlivňování rovnovážného rozsahu reakcí – Le Chatelierův princip

Obecně lze rovnovážný rozsah reakce a tedy zvýšení obsahu produktů v rovnovážné směsi ovlivňovat několika způsoby.

1. Zvýšení hodnoty rovnovážné konstanty.

To lze učinit pouze změnou teploty a tlaku. Tlak nemá vliv u reakcí probíhajících pouze v plynné fázi, neboť v tomto případě byla konstanta určena z termodynamických funkcí ideálního plynu při tlaku 101,3 kPa a ten se nemůže měnit.

U ostatních typů reakcí z termodynamických vzorců

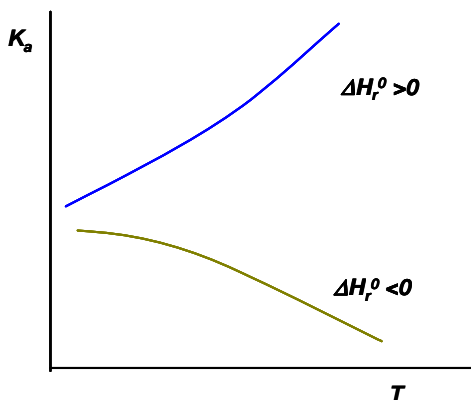
$$\left(\frac{\partial \ln K_A}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad \left(\frac{\partial \ln K_A}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V_r^0}{RT}$$

Lze učinit závěr, že

**rovnovážná konstanta roste s teplotou u reakcí endotermních
rovnovážná konstanta klesá s teplotou u reakcí exotermních.**

Tlak má vliv pouze u reakcí, kde se vyskytují pevné nebo kapalné reagující látky, ale vzhledem k nepatrnému vlivu tlaku na vlastnosti kondenzovaných fází, lze tento vliv zanedbat, pokud nepracujeme s tlaky na úrovni alespoň 10^3 .. tlak normální

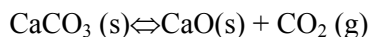
Vliv teploty na rovnovážnou konstantu a tedy rovnovážný rozsah reakce je zřejmý z následujícího obrázku.



Rovnovážná konstanta se nemění – posuv rovnováhy za [T,P]

2. Odvádění reakčních produktů

Aby hodnota rovnovážné konstanty zůstala stejná, musí se při snížení aktivit produktů jejich odvodem ze systému snížit i aktivity výchozích látek. Tento princip se uplatňuje např. při rozkladu pevných látek



$$K_a = \left(\frac{P(\text{CO}_2)}{101,3} \right)$$

Pro tento případ se definuje *tzv. rozkladná teplota* jako teplota při níž tlak plynné směsi je právě roven 101,325 kPa. Pro tuto reakci je při rozkladné teplotě $K_a = 1$. Dalším zvýšením teploty nad rozkladnou teplotu dochází k unikání plynných složek do okolí a tím i k vyššímu proreagování.

3. Přidání výchozích látek

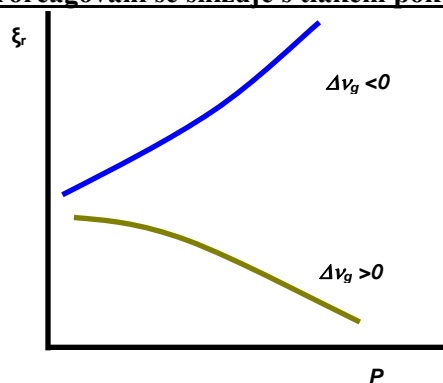
Využívá stejný princip jako přístup 2, není samozřejmě tak efektivní.

4. Změna tlaku

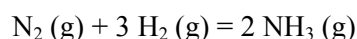
Tento přístup lze použít pouze u plynných reakcí s nenulovou změnou stechiometrického čísla Δv_g . Ačkoliv v tomto případě nelze ovlivnit hodnotu rovnovážné konstanty, protože standardní stav u plynů je definován pro hodnotu tlaku 101,325 kPa a u kapalin a pevných látek standardní hodnota jejich chemického potenciálu na tlaku prakticky nezávisí, lze z požadavku na neměnnost hodnoty rovnovážné konstanty se složením rovnovážné směsi učinit následující závěr:

Stupeň proreagování se zvyšuje s tlakem pokud $\Delta v_g < 0$.

Stupeň proreagování se snižuje s tlakem pokud $\Delta v_g > 0$.



Př.: U reakce



je $\Delta v_g = -2$ a reakce se proto provádí při vysokém tlaku asi $4 \cdot 10^4$.kPa

4. Přídavek inertu

Tento přístup lze s úspěchem použít u reakcí (v plynu i v roztoku) s nenulovou změnou stechiometrického čísla Δv . Inert znamená např. dusík ve vzduchu nebo rozpouštědlo. Ačkoliv v tomto případě nelze ovlivnit hodnotu rovnovážné konstanty lze z požadavku na její neměnnost se složením rovnovážné směsi učinit následující závěr:

Stupeň proreagování se zvyšuje přidáním inertu pokud $\Delta v > 0$.

Stupeň proreagování se snižuje přidáním inertu pokud $\Delta v < 0$.

