

TERMODYNAMIKA CHEMICKÝCH REAKCÍ

θέρμη (térme) = teplo, δύναμις (dýnamis) = sila



M. Tatarko

TERMODYNAMIKA CHEMICKÝCH REAKCIÍ

θερμη (térme) = teplo, *δύναμις* (dýnamis) = sila

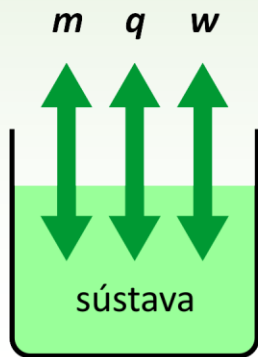


Termodynamika je vedný odbor študujúci vzájomné premeny energie a zákonitosti, ktorými sa tieto premeny riadia.

Termochémia je časť termodynamiky, zaoberajúca sa tepelnou bilanciou chemických a fázových premien a koncentračných zmien.

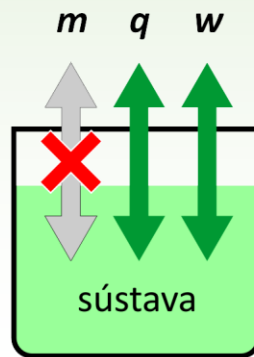
Sústava

je časť priestoru, oddelená od okolia skutočným alebo mysleným rozhraním.



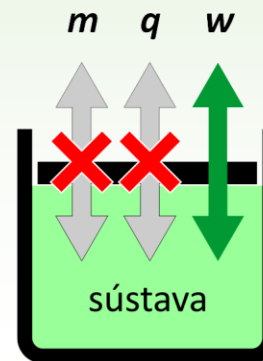
okolie

**otvorená
sústava**



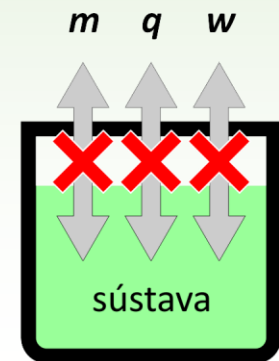
okolie

**uzavretá
sústava**



okolie

**tepelne izolovaná
sústava**



okolie

**izolovaná
sústava**

Okolie

je zvyšok sveta ;-)

Sústava + okolie = svet

Vnútoraná energia, U

je extenzitná veličina, vyjadrená súčtom kinetickej a potenciálnej energie vzájomného pôsobenia všetkých častíc (atómových jadier, elektrónov, atómov, molekúl a iónov), z ktorých sústava pozostáva.

Translačná energia voľných častíc v sústave (kinetická energia tepelného pohybu), rotačná energia každej voľnej častice, vibračná energia kmitov atómov a atómových skupín v molekule, energia pohybu elektrónov v elektrónovom obale atómov a molekúl, energia pohybu nukleónov v atómovom jadre atď.

Vonkajšia energia, E_{ext}

je vyjadrená súčtom kinetickej a potenciálnej energie sústavy ako celku.

Vnútoraná energia + vonkajšia energia = celková energia sústavy

Teplo, Q , q

je procesová veličina, ktorá sa rovná energii vymenenej medzi sústavou a okolím v dôsledku toho, že teplota sústavy sa nerovná teplote okolia.

Energia vo ... u teplotou

Nultý zá

Ak sú ... ou B,
a sú ... rovňovane so sústavou C,
tak sú ... nickej rovnováhe so sústavou C.

Práca, W

je procesová ... terizuje výmenu (prenos) energie
medzi sústavami ... a vyznačuje usmerneným pohybom.

(z nemeckého *Arbeit*)

teplo + práca = zmena vnútornej energie

Prvý zákon termodynamiky

Zmena vnútornej energie sústavy je rovná súčtu tepla a práce vymenenej medzi sústavou a jej okolím.

$$\Delta U = Q + W$$

Prvý zákon termodynamiky

Zmena vnútornej energie sústavy je rovná súčtu tepla a práce vymenennej medzi sústavou a jej okolím.

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = dQ + (dW_{\text{obj}} + \Sigma dW^*)$$

Ak sa koná len objemová práca ($\Sigma dW^* = 0$) a tlak je konštantný ($dp = 0$),

$$dU = dQ + dW_{\text{obj}} = dQ - p dV$$

$$\Delta U = Q - p \Delta V$$

Pre izolovanú sústavu ($dQ = 0$, $dW = 0$)

$$dU = dQ + dW = 0$$

$$\Delta U = 0 \quad [\text{izol.}]$$

Zmena vnútornej energie izolovanej sústavy je nulová.

Ak sa koná len objemová práca a tlak je konštantný,

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q - p(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q$$

Entalpia, H

je extenzitná stavová veličina, definovaná súčtom vnútornej energie a objemovej práce.

$$**H = U + pV**$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$$

Pri konšt. tlaku ($dp = 0$)

$$dH = dU + pdV$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

$$H_2 - H_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

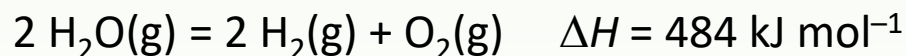
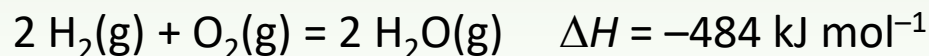
$$\Delta H = Q \quad [p]$$

Ak $\Delta H < 0$, dej je **exotermický**, ak $\Delta H > 0$, dej je **endotermický**.

Prvý zákon termochémie (A. L. Lavoisier, P. S. Laplace, 1780)

Zmeny entalpie priameho a opačného deja sú opačné.

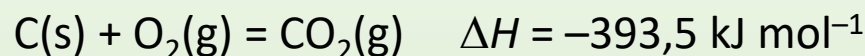
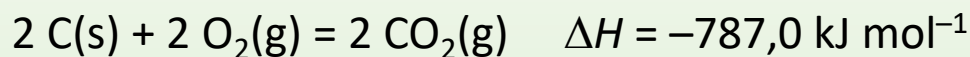
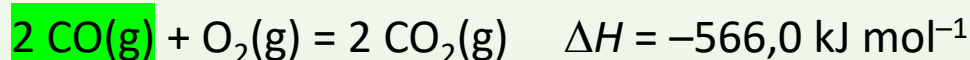
$$\Delta H(A \rightarrow B) = -\Delta H(B \rightarrow A)$$



Druhý zákon termochémie (G. H. Hess, 1840)

Zmena entalpie nezávisí od spôsobu, akým daný dej prebieha, ale len od počiatočného a konečného stavu sústavy.

$$\Delta H(A \rightarrow B) + \Delta H(B \rightarrow C) = \Delta H(A \rightarrow C)$$



Štandardný stav

štandardná teplota $T^\theta = 298,15 \text{ K}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

štandardný tlak $p^\theta = 100\,000 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$

štandardná aktivita $a^\theta = 1 \Rightarrow$ štandardná koncentrácia $c^\theta = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

štandardná forma = čistá látka, najstabilnejšia modifikácia

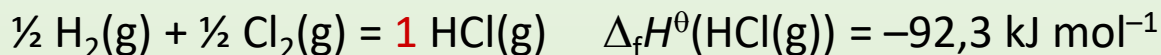
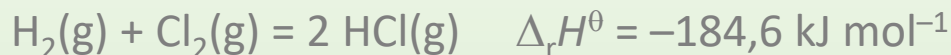
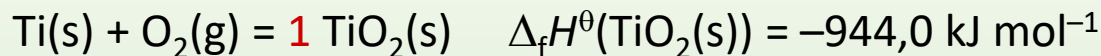
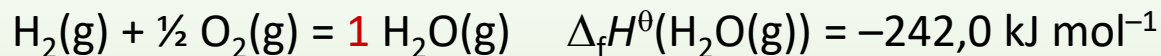
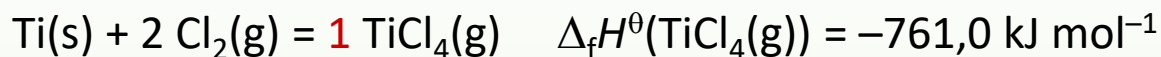
Štandardná reakčná entalpia, $\Delta_r H^\theta$

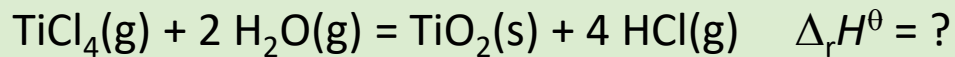
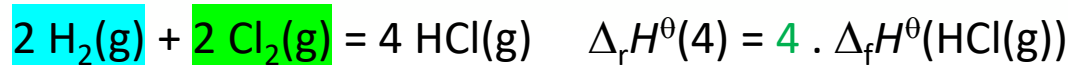
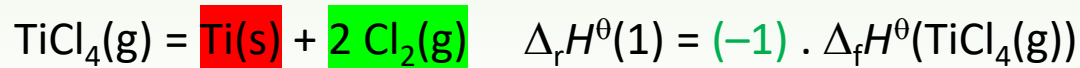
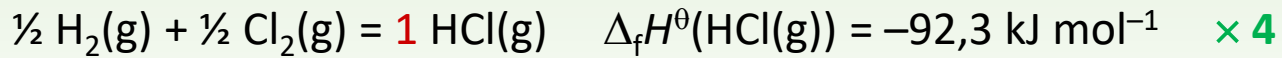
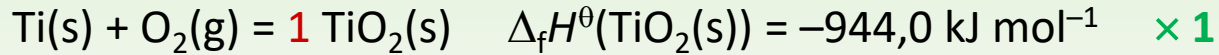
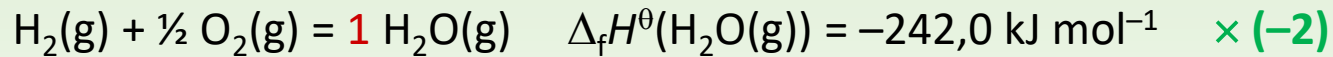
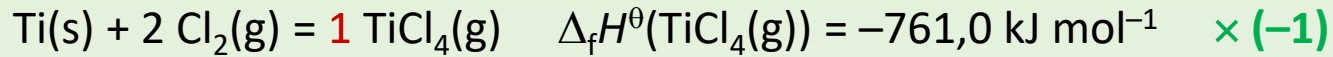
je zmena entalpie prislúchajúca jednotkovému rozsahu chemickej reakcie pri štandardných podmienkach.

$$\Delta_r H^\theta = \frac{dH^\theta}{d\xi} = \frac{\Delta H^\theta}{\Delta \xi}$$

Štandardná tvorná entalpia látky, $\Delta_f H^\theta(L)$

je zmena entalpie pri tvorbe jedného mólu látky z najstálejších modifikácií prvkov pri štandardných podmienkach.





$$\Delta_r H^\theta = \Delta_r H^\theta(1) + \Delta_r H^\theta(2) + \Delta_r H^\theta(3) + \Delta_r H^\theta(4)$$

$$\Delta_r H^\theta = (-1) \cdot \Delta_f H^\theta(\text{TiCl}_4(\text{g})) + (-2) \cdot \Delta_f H^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 1 \cdot \Delta_f H^\theta(\text{TiO}_2(\text{s})) + 4 \cdot \Delta_f H^\theta(\text{HCl}(\text{g}))$$

$$\Delta_r H^\theta = [(-1) \cdot (-761,0) + (-2) \cdot (-242,0) + 1 \cdot (-944,0) + 4 \cdot (-92,3)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

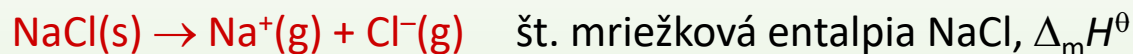
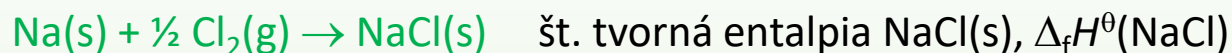
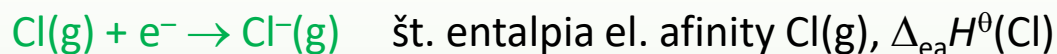
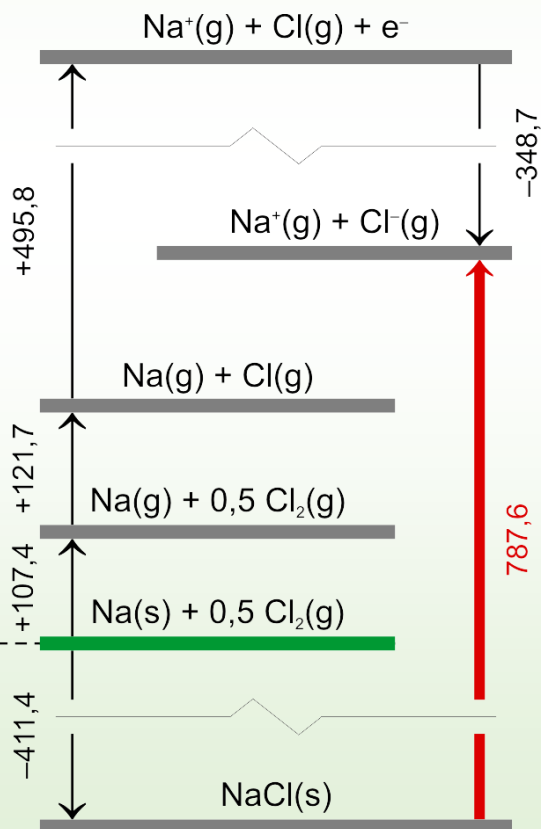
$$\Delta_r H^\theta = -69,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\theta = \sum \nu_i \Delta_f H_i^\theta$$

Mriežková energia, U_m

je zmena vnútornej energie pri rozpade jedného mólu kryštalickej látky na izolované častice (atómy, molekuly, ióny) tvoriace túto látku.

Hodnoty mriežkových energií sa nemerajú priamo, ale sa určujú výpočtom založeným na zákonoch termochémie (Bornov-Haberov cyklus).



$$U_m(\text{NaCl}) \equiv \Delta_m U^\theta = \Delta_m H^\theta - p\Delta V = \Delta_m H^\theta - \Delta nRT = \Delta_m H^\theta - 2RT$$

Druhý zákon termodynamiky

Teplo nemôže samovoľne prechádzať z telesa chladnejšieho na teplejšie.

Entropia, S

je extenzitná stavová veličina, ktorá je mierou neusporiadanosti sústavy a mierou nevratnosti dejov.

je definovaná podielom energie, ktorú sústava vymení vo forme tepla s okolím a termodynamického teploty, pri ktorej proces prebieha. Pre nevratný dej je vymenené teplo vždy menšie ako pre vratný dej.

$$\Delta S = \frac{q_{\text{vratné}}}{T} > \frac{q_{\text{nevratné}}}{T}$$

V izolovanej sústave sú možné len také deje, pri ktorých entropia sústavy rastie ($\Delta S > 0$, nevratné deje) alebo sa nemení ($\Delta S = 0$, vratné deje).

Entropia rastie:

- pri reakciách, kde vzniká viac mólov látok ako zaniká,
- pri dejoch, kde vzniká neusporiadanejšia štruktúra (diamant → grafit),
- pri stavových premenách $s \rightarrow l$, $l \rightarrow g$, $s \rightarrow g$.

Vyparovanie kvapaliny

entropicky riadený dej

$$H \uparrow \text{☹}$$

$$\Delta H > 0$$

$$S \uparrow \text{😊}$$

$$\Delta S > 0$$

Kryštalizácia látky z roztoku

entalpicky riadený dej

$$H \downarrow \text{😊}$$

$$\Delta H < 0$$

$$S \downarrow \text{☹}$$

$$\Delta S < 0$$

Gibbsova energia, G

je extenzitná stavová veličina, definovaná rozdielom entalpie a súčinu termodynamickej teploty a entropie.

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

Pri konštantnej teplote ($dT = 0$)

$$dG = dH - TdS$$

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

Pre reálny (nevratný) dej pri konštantnom tlaku

$$\Delta G = Q_{\text{nevratné}} - Q_{\text{vratné}} < 0$$

Pri konštantnej teplote a tlaku prebieha **samovoľne** len taký dej, pri ktorom nastáva pokles Gibbsovej energie.

Ak $\Delta G < 0$, dej je **exergonický** (samovoľný),
ak $\Delta G > 0$, dej je **endergonický** (nesamovoľný).

V stave rovnováhy je $\Delta G = 0$

Tretí zákon termodynamiky

Entropia ideálneho kryštálu čistej látky pri nulovej termodynamickej teplote je nulová.

Štandardná reakčná entropia, $\Delta_r S^\theta$

je zmena entropie zodpovedajúca jednotkovému rozsahu chemickej reakcie pri štandardných podmienkach.

$$\Delta_r S^\theta = \frac{dS^\theta}{d\xi} = \frac{\Delta S^\theta}{\Delta \xi} \qquad \Delta_r S^\theta = \sum \nu_i \Delta_f S_i^\theta = \sum \nu_i S_i^\theta$$

Štandardná reakčná Gibbsova energia, $\Delta_r G^\theta$

je zmena Gibbsovej energie zodpovedajúca jednotkovému rozsahu chemickej reakcie pri štandardných podmienkach.

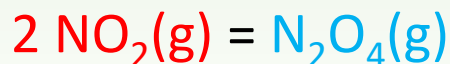
$$\Delta_r G^\theta = \frac{dG^\theta}{d\xi} = \frac{\Delta G^\theta}{\Delta \xi} \qquad \Delta_r G^\theta = \sum \nu_i \Delta_f G_i^\theta$$



Milý darček od mojich najbližších, dva kaktusíky-dvojičky.
Rovnaká teplota, rovnaký tlak, rovnako ťažký život.
Jeden sa zmenšuje, druhý stále rastie. Záhada.
Dostali mená *Entalpia* a *Entropia*.
Najväčší zákon sveta v podaní
dvoch pichľavých burín.
Nádhera! :-)

Chemická rovnováha

Počas chemickej reakcie klesá hodnota Gibbsovej energie až do stavu rovnováhy, keď nadobúda minimálnu hodnotu.



$$G_m(\text{NO}_2) = G_m^\theta(\text{NO}_2) + RT \ln p_r(\text{NO}_2)$$

$$G_m(\text{N}_2\text{O}_4) = G_m^\theta(\text{N}_2\text{O}_4) + RT \ln p_r(\text{N}_2\text{O}_4)$$

Na začiatku je v sústave len n_0 mólov NO_2 . Ak rozsah reakcie je ξ

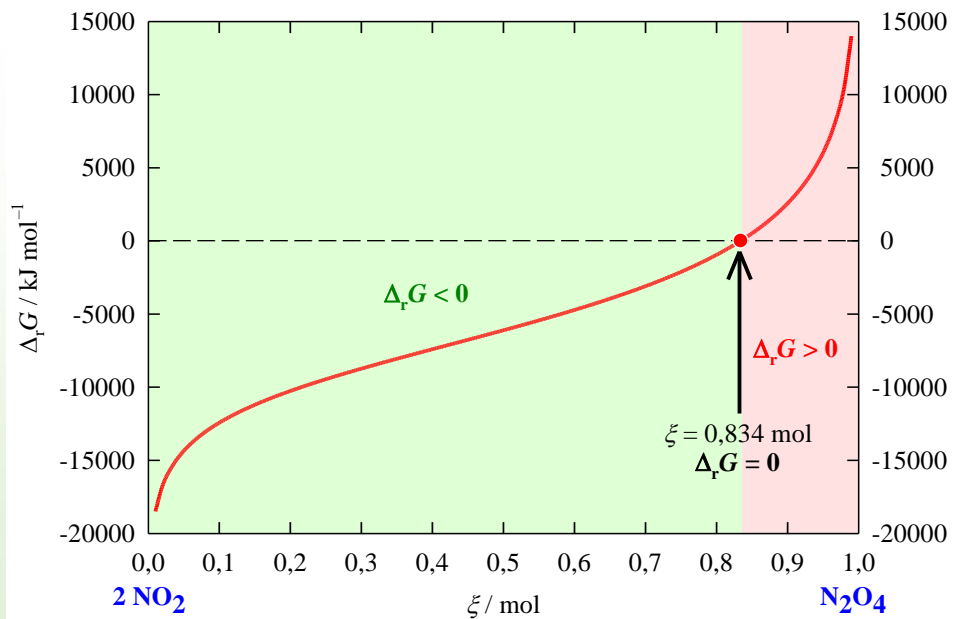
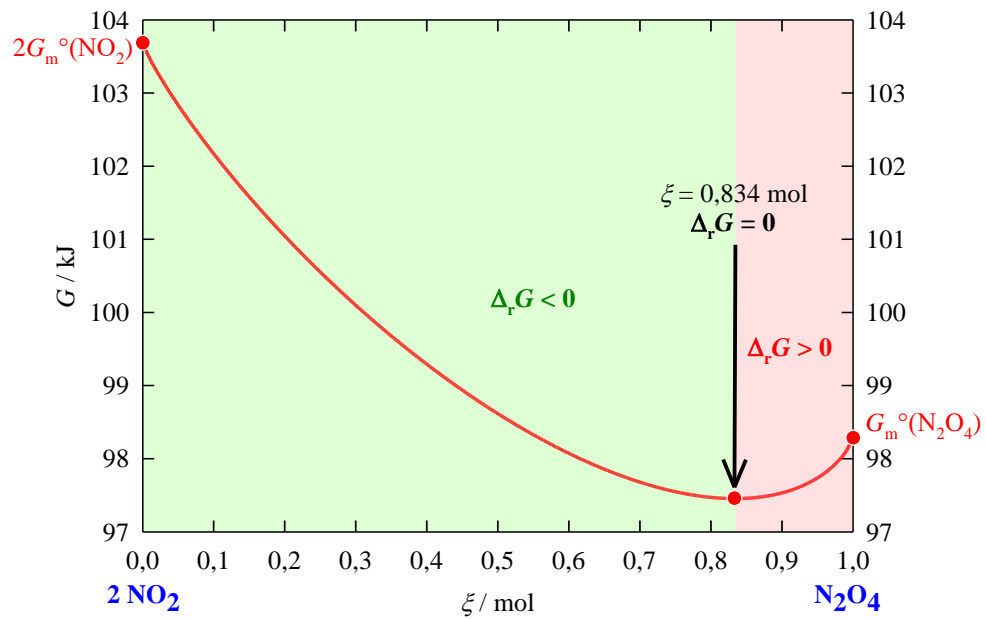
$$\Rightarrow n(\text{NO}_2) = n_0 - 2\xi \quad \text{a} \quad n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0 + 1\xi = \xi$$

$$\begin{aligned} G &= G(\text{NO}_2) + G(\text{N}_2\text{O}_4) = n(\text{NO}_2)G_m(\text{NO}_2) + n(\text{N}_2\text{O}_4)G_m(\text{N}_2\text{O}_4) = \\ &= (n_0 - 2\xi)[G_m^\theta(\text{NO}_2) + RT \ln p_r(\text{NO}_2)] + \xi[G_m^\theta(\text{N}_2\text{O}_4) + RT \ln p_r(\text{N}_2\text{O}_4)] \end{aligned}$$

Ak označíme $\Delta_r G^\theta = -2G_m^\theta(\text{NO}_2) + G_m^\theta(\text{N}_2\text{O}_4)$, dostaneme

$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi} = \Delta_r G^\theta + RT \ln \frac{p_r(\text{N}_2\text{O}_4)}{p_r(\text{NO}_2)^2} = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q$$



Reakčný kvocient, Q

je vyjadrený súčinom množstiev reaktantov a produktov umocnených na príslušné stechiometrické koeficienty.

Pre všeobecnú chemickú reakciu, prebiehajúcu v plynnej fáze,



$$Q_p = \frac{p_r(P)^p p_r(R)^r \dots}{p_r(A)^a p_r(B)^b \dots}$$

Pre všeobecnú chemickú reakciu, prebiehajúcu v roztoku,



$$Q_c = \frac{c_r(P)^p c_r(R)^r \dots}{c_r(A)^a c_r(B)^b \dots}$$

Reakčný kvocient, Q

- V zápise reakčného kvocientu sa neuvádzajú pevné (s) a kvapalné (l) látky, lebo im nie je možné prisúdiť tlak, ani koncentráciu. Neuvádzajú sa ani rozpúšťadlá tvoriace roztoky, lebo sú väčšinou vo veľmi veľkom prebytku, teda zmena ich množstva počas reakcie je zanedbateľná.
- Zápis reakčného kvocientu musí obsahovať relatívne parciálne tlaky plyných (g) látok, ako aj relatívne koncentrácie látok rozpustených v kvapalnom roztoku (solv), alebo vo vodnom roztoku (aq).
- V zápise Q_p sa uvádzajú len plyné (g) látky, lebo len im môžeme prisúdiť tlak. Ak sústava obsahuje aj kvapalné roztoky látok, nemožno Q_p použiť.
- V zápise Q_c sa uvádzajú len látky rozpustené v kvapalných roztokoch (solv, aq). Ak sústava obsahuje aj plyné látky, možno Q_c použiť len ak sú parciálne tlaky plyných látok rovné štandardnému tlaku (ich $p_r = 1$).

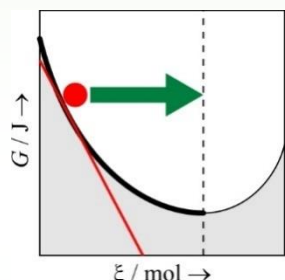
Rovnovážna konštanta, K

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

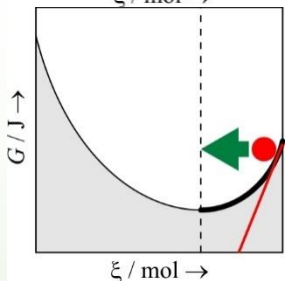
V rovnováhe $\Delta_r G = 0$ a $Q = K$.

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln K \Leftrightarrow \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

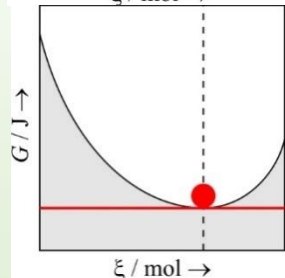
$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln(Q / K)$$



$$Q < K \Leftrightarrow Q / K < 1 \Leftrightarrow \ln(Q / K) < 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0 \rightarrow$$



$$Q > K \Leftrightarrow Q / K > 1 \Leftrightarrow \ln(Q / K) > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G > 0 \leftarrow$$



$$Q = K \Leftrightarrow Q / K = 1 \Leftrightarrow \ln(Q / K) = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G = 0 \text{ rovnováha}$$

Vplyv teploty na rovnovážne zloženie sústavy

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

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta_r H^\theta}{RT_1} + \frac{\Delta_r S^\theta}{R}$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta_r H^\theta}{RT_2} + \frac{\Delta_r S^\theta}{R}$$

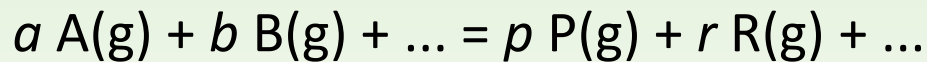
$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Pre exotermickú reakciu ($\Delta_r H^\theta < 0$): ak $T_2 > T_1 \Leftrightarrow K_2 < K_1$ ←

Pre endotermickú reakciu ($\Delta_r H^\theta > 0$): ak $T_2 > T_1 \Leftrightarrow K_2 > K_1$ →

Zvýšenie teploty posunie rovnováhu v smere endotermickej reakcie.
Zníženie teploty posunie rovnováhu v smere exotermickej reakcie.

Vplyv tlaku na rovnovážne zloženie sústavy



$$K_p = \frac{p_{r, \text{rovn}}(P)^p \dots}{p_{r, \text{rovn}}(A)^a \dots} = \frac{\left(\frac{x_{\text{rovn}}(P) p}{p^\theta} \right)^p \dots}{\left(\frac{x_{\text{rovn}}(A) p}{p^\theta} \right)^a \dots} = \frac{x_{\text{rovn}}(P)^p \dots}{x_{\text{rovn}}(A)^a \dots} \left(\frac{p}{p^\theta} \right)^{p + \dots - a - \dots} = K_x p_r^{\Sigma \nu_g}$$

Pri konštantnej teplote K_p nezávisí od tlaku.

$$K_{x1} p_1^{\Sigma \nu_g} = K_{x2} p_2^{\Sigma \nu_g} \Leftrightarrow \frac{K_{x2}}{K_{x1}} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\Sigma \nu_g}$$

Ak vzniká viac mólov plynov ($\Sigma \nu_g > 0$): ak $p_2 > p_1 \Leftrightarrow K_{x2} < K_{x1}$ ←

Ak vzniká menej mólov plynov ($\Sigma \nu_g < 0$): ak $p_2 > p_1 \Leftrightarrow K_{x2} > K_{x1}$ →

Zvýšenie tlaku posunie rovnováhu v smere menšieho počtu mólov plynov.
Zníženie tlaku posunie rovnováhu v smere väčšieho počtu mólov plynov.

Vplyv koncentrácie na rovnovážne zloženie sústavy

$$Q_p = \frac{p_r(P)^p p_r(R)^r \dots}{p_r(A)^a p_r(B)^b \dots} \quad Q_c = \frac{c_r(P)^p c_r(R)^r \dots}{c_r(A)^a c_r(B)^b \dots}$$

Pridanie reaktantu posunie rovnováhu v smere k produktom.
Odobratie reaktantu posunie rovnováhu v smere k reaktantom.
Pridanie produktu posunie rovnováhu v smere k reaktantom.
Odobratie produktu posunie rovnováhu v smere k produktom.

Zriedenie sústavy posunie rovnováhu v smere väčšieho počtu mólov rozpustených častíc.

Princíp pohyblivej rovnováhy (H. Le Châtelier, F. Braun, 1888)

Porušenie rovnováhy vonkajším zásahom vyvoláva zmeny, ktoré rušia účinok tohto zásahu.

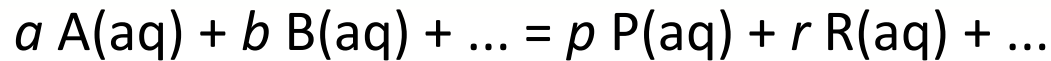
**„Porušenie rovnováhy
vonkajším zásahom
vyvoláva zmeny,
ktoré rušia účinok
tohto zásahu.“**

KINETIKA CHEMICKÝCH REAKCIÍ

κινητικός (kinetikós) = to, čo spôsobuje pohyb

Kinetika je vedný odbor študujúci rýchlosť chemických procesov a zákonitosti, ktorými sa priebeh chemických reakcií riadi.

Rýchlosť chemickej reakcie, J



$$J = \frac{\Delta \xi}{\Delta t} = \frac{1}{\nu(A)} \frac{\Delta n(A)}{\Delta t} = \dots = \frac{1}{\nu(P)} \frac{\Delta n(P)}{\Delta t} = \dots$$

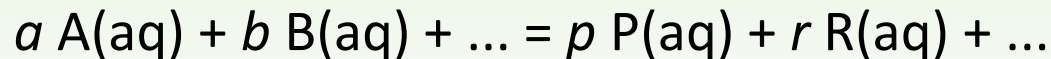
Rýchlosť zmeny koncentrácie látky, $\nu(L)$

Ak reakcia prebieha pri stálom objeme a teplote,

$$\nu = \frac{J}{V} = \frac{1}{\nu(A)} \frac{\Delta c(A)}{\Delta t} = \dots = \frac{1}{\nu(P)} \frac{\Delta c(P)}{\Delta t} = \dots \quad \nu(L) = \frac{\Delta c(L)}{\Delta t}$$

Zákon účinku hmotností (C. M. Guldberg, P. Waage, 1867)

Rýchlosť chemickej reakcie je úmerná koncentráciám reaktantov.



$$v(L) = k(L) c(A)^x c(B)^y \dots$$

$$v = v(L) / \nu(L) = k c(A)^x c(B)^y \dots$$

$k(L)$ je rýchlostná konštanta látky L , k je **rýchlostná konštanta reakcie**,
 x, y, \dots sú poriadky reakcie vzhľadom na príslušné reaktanty,
 $x + y + \dots$ je celkový poriadok reakcie.

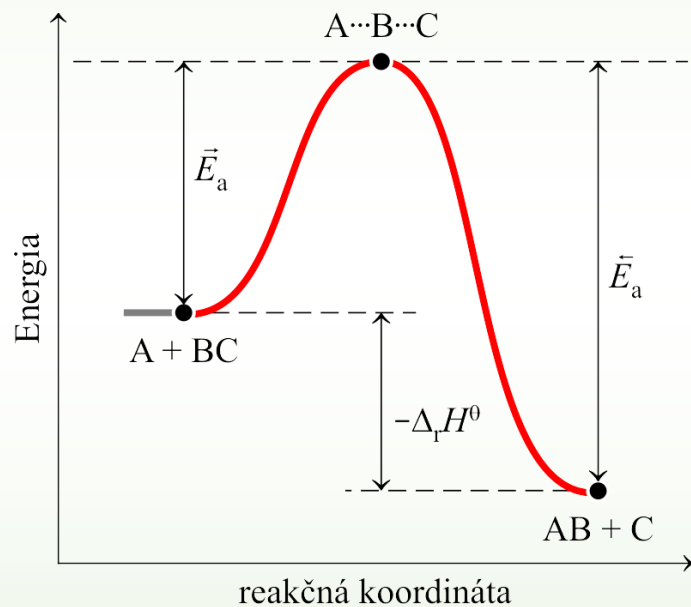
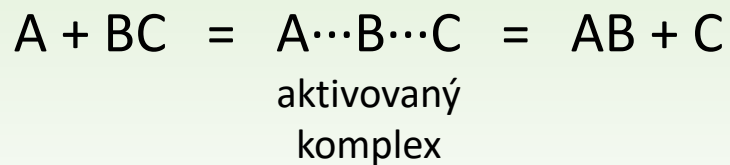
Závislosť rýchlosti reakcie od teploty (S. Arrhenius, 1889)

Rýchlosť chemickej reakcie je úmerná teplote.

$$k = PZ e^{-E_a/RT}$$

Z je počet všetkých zrážok častíc v jednotkovom objeme za jednotku času,
 P je pravdepodobnostný faktor,
 PZ empirický frekvenčný faktor,
 E_a je aktivačná energia = energia potrebná na uskutočnenie reakcie.

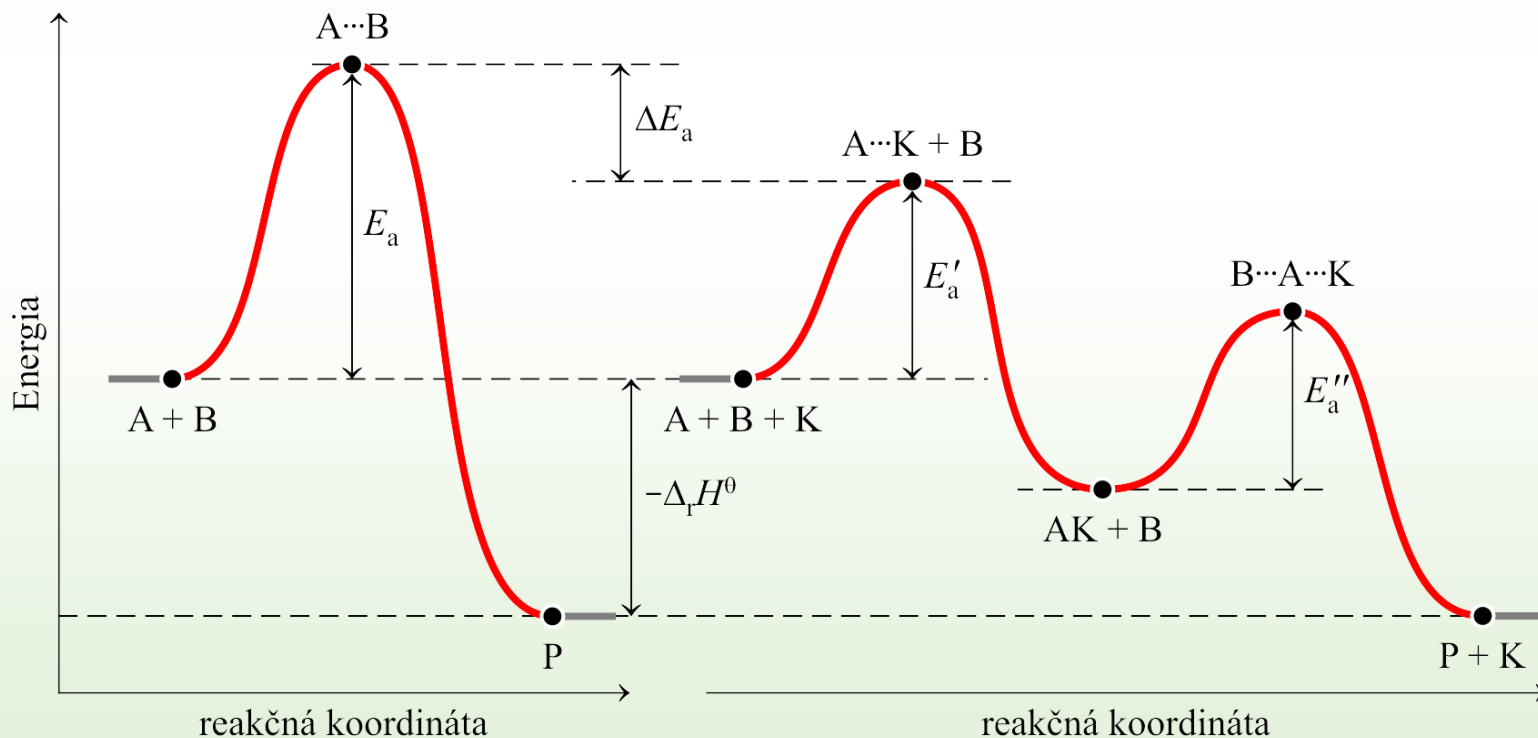
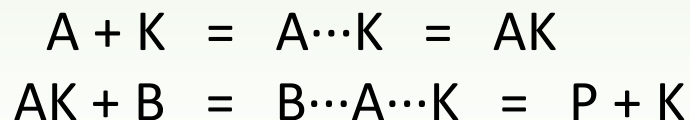
Teória aktivovaného komplexu



$$\vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a = \Delta_r H^0$$

Katalýza

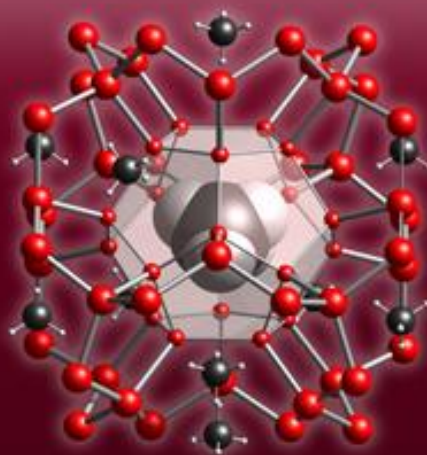
Katalyzátor je látka, ktorá ovplyvňuje rýchlosť chemickej reakcie, ale nie je zahrnutá v stechiometrii chemickej reakcie.



P. Segfa, I. Potočňák, V. Jorík, J. Pavlík, J. Švorec, M. Tatarko

Anorganická chémia

Základy anorganickej chémie



Slovenská chemická knižnica v Bratislave 2019, 1. vydanie, ISBN 978-80-8208-029-5.