



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 1 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

# Breviář fyzikální chemie

Anatol Malijevský  
Josef P. Novák  
Stanislav Labík  
Ivona Malijevská

Připomínky k elektronické verzi pošlete na adresu: [labik@vscht.cz](mailto:labik@vscht.cz)

24. ledna 2001

# Úvod

Milí přátelé,

tento text je E-verzí Breviáře fyzikální chemie vydaného v roce 2001 kolektivem autorů Ústavu fyzikální chemie VŠCHT v Praze. Je dalším výsledkem naší snahy usnadnit studentům výuku a základů fyzikální chemie. Přestože obsahově je elektronická forma shodná s tištěnou verzí, při přípravě elektronické verze jsme se snažili využít možností, které moderní software umožňuje. Přečtěte si prosím závěr tohoto úvodu, kde popsáno použití této E-knihy.

Obsahově jsme se řídili sylaby Fyzikální chemie I. a Fyzikální chemie II. tak, jak jsou přednášeny v základním kurzu na VŠCHT Praha. Rozsah je poněkud širší, ne vše, co zde najdete, se vyžaduje u zkoušky. Najdete v něm přesná vymezení pojmů, definice důležitých veličin a řadu vztahů s uvedením podmínek jejich platnosti. Jsou zde také schematické obrázky a ilustrující příklady, jejichž účelem je osvětlit text. Nenajdete žádná odvozování; často však odkazujeme na výchozí vzorce, z nichž lze daný vztah získat.

Na několika místech jsme cítili potřebu připomenout čtenáři látku, probíranou v základním kurzu matematiky; například **MI** podkapitola 9.4 je odkaz na skripta *A. Klíč a kolektiv: Matematika I, VŠCHT Praha 1996* (integrace racionálně lomených funkcí), **MII** podkapitola 21.2 je odkaz na skripta *D. Turzík, A. Klíč, M. Holodniok, M. Kubiček: Matematika II, VŠCHT Praha 1992* (metoda nejmenších čtverců).

Abychom zdůraznili odlišnost textu od běžných skript, zvolili jsme poněkud neobvyklý název **Breviář**. V původním významu je breviář (*lat.* breviarium) modlitební kniha katolického duchovenstva, jež obsahuje předepsané modlitby na každý den a svátek v roce církevním<sup>1</sup>. Breviarium znamená výtah, a ve výše uvedeném významu se používá od dob, kdy papež Řehoř VII. zkrátil modlitební texty. Pochází od latinského brevis - krátký, stručný. Domníváme se, že při daném rozsahu látky jsme již nemohli být stručnější.

---

<sup>1</sup>Ottův slovník naučný, str. 650



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 2 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Použití E-knihy

Při listování elektronickou knihou můžete používat buď klávesnice nebo myši. Při použití klávesnice přejdete na další stránku pomocí [⟨ Enter ⟩](#), šipky dolů či vpravo nebo klávesy [⟨ PageDown ⟩](#). Na předchozí stránku se pak dostanete pomocí šipek nahoru či vlevo nebo klávesy [⟨ PageUp ⟩](#). Pomocí kláves [⟨ Home ⟩](#) a [⟨ End ⟩](#) můžete přeskočit přímo na začátek nebo konec knihy.

Při použití myši lze využít menu v pravé části obrazovky. Jednoduché šipky ve středu menu umožňují snadný pohyb po jednotlivých listech. Dvojitě šipky opět umožňují přechod na začátek a konec knihy. Pro rychlejší navigaci v knize pak lze použít buď podrobný [Obsah](#) nebo stručnější [Rozcestník](#). Zde, ale i v dalším textu, se objevují odkazy odlišené červenou barvou. Po kliknutí myši se můžete přenést přímo na příslušnou stránku textu. Zde zejména doporučujeme rejstřík uvedený v závěru knihy, kde můžete snadno nalézt odkazy na hledané pojmy. Tlačítko [Zpět](#) slouží k přeskoku na předchozí zobrazenou stránku. Tlačítko [Stránka](#) pak nejen udává číslo právě zobrazené strany a celkový počet stran. Po kliknutí myši na toto tlačítko zároveň můžete přímo zadat číslo stránky, kterou chcete zobrazit. Tlačítko [Celá obrazovka](#) přepíná mezi celostránkovým zobrazením a zobrazením v okně.

Vážení čtenáři, protože tato kniha je první vlaštovka ve vydávání E-knih na našem ústavu, není ještě vše v zcela optimálním tvaru. Zejména se nám zatím nepodařilo převést do dostatečně kvalitní formy obrázky doprovázející text. Budeme pracovat na jejich vylepšení. Zároveň budeme vděční každému čtenáři, který nás upozorní na případné věcné či formální chyby tak, abychom je mohli postupně eliminovat. E-mail na autory je uveden na titulní straně.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **3** z **519**

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

Zavřít

Konec

# Rozcestník

1	Základní pojmy .....	22
2	Stavové chování .....	42
3	Základy termodynamiky .....	65
4	Aplikace termodynamiky .....	110
5	Termochemie .....	135
6	Termodynamika homogenních směsí .....	150
7	Fázové rovnováhy .....	185
8	Chemická rovnováha .....	250
9	Chemická kinetika .....	291
10	Transportní děje .....	360
11	Elektrochemie .....	378
12	Základní pojmy chemické fyziky .....	449
13	Fyzikální chemie povrchů .....	474
14	Disperzní systémy .....	497
	Tabulky .....	506
	Rejstřík .....	509

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 4 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>2</b>
<b>1 Základní pojmy</b>	<b>22</b>
1.1 Termodynamická soustava	23
1.1.1 Izolovaná soustava	23
1.1.2 Uzavřená soustava	23
1.1.3 Otevřená soustava	23
1.1.4 Fáze, homogenní a heterogenní systém	24
1.2 Energie	25
1.2.1 Teplo	25
1.2.2 Práce	25
1.3 Termodynamické veličiny	26
1.3.1 Intenzivní a extenzivní termodynamické veličiny	26
1.4 Stav systému a jeho změny	29
1.4.1 Stav termodynamické rovnováhy	29
1.4.2 Postulát o přechodu systému do rovnovážného stavu	30
1.4.3 Termodynamický děj	30
1.4.4 Vratné a nevratné děje	31
1.4.5 Děje za konstantní veličiny	31
1.4.6 Kruhový děj	32

1.5	Některé základní a odvozené veličiny	34
1.5.1	Hmotnost	34
1.5.2	Látkové množství	34
1.5.3	Molární hmotnost	34
1.5.4	Absolutní teplota	34
1.5.5	Tlak	35
1.5.6	Objem	35
1.6	Čistá látka a směs	36
1.6.1	Molární zlomek	36
1.6.2	Hmotnostní zlomek	37
1.6.3	Objemový zlomek	39
1.6.4	Látková koncentrace	40
1.6.5	Molalita	41
<b>2</b>	<b>Stavové chování</b>	<b>42</b>
2.1	Důležité pojmy, veličiny a symboly	43
2.1.1	Molární objem a látková hustota	43
2.1.2	Měrný objem a hustota	43
2.1.3	Kompresibilitní faktor	44
2.1.4	Kritický bod	44
2.1.5	Redukované veličiny	45
2.1.6	Koeficient izobarické roztlačnosti	45
2.1.7	Koeficient izotermické stlačitelnosti	46
2.1.8	Parciální tlak	47
2.2	Stavové rovnice	49
2.2.1	Obecná stavová rovnice	49
2.2.2	Stavová rovnice ideálního plynu	49
2.2.3	Viriální rozvoj	50
2.2.4	Boyleova teplota	50
2.2.5	Tlakový viriální rozvoj	51

2.2.6	Van der Waalsova stavová rovnice . . . . .	52
2.2.7	Redlichova-Kwongova stavová rovnice . . . . .	53
2.2.8	Stavová rovnice Benedictova, Webbova a Rubinova . . . . .	54
2.2.9	Teorém korespondujících stavů . . . . .	55
2.2.10	Použití stavových rovnic . . . . .	56
2.3	Stavové chování kapalin a pevných látek . . . . .	58
2.3.1	Stavové chování pomocí koeficientů izobarické roztažnosti a izo- termické stlačitelnosti . . . . .	58
2.3.2	Rackettova stavová rovnice . . . . .	58
2.3.3	Pevné látky . . . . .	59
2.4	Stavové chování směsí . . . . .	60
2.4.1	Daltonův zákon . . . . .	60
2.4.2	Amagatův zákon . . . . .	61
2.4.3	Ideální směs . . . . .	62
2.4.4	Pseudokritické veličiny . . . . .	62
2.4.5	Stavové rovnice směsí . . . . .	63
2.4.6	Kapalně a pevné směsi . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Základy termodynamiky . . . . .</b>	<b>65</b>
3.1	Základní postuláty . . . . .	66
3.1.1	0. věta termodynamická . . . . .	66
3.1.2	I. věta termodynamická . . . . .	66
3.1.3	II. věta termodynamická . . . . .	68
3.1.4	III. věta termodynamická . . . . .	69
3.2	Definice základních termodynamických veličin . . . . .	70
3.2.1	Entalpie . . . . .	70
3.2.2	Helmholtzova energie . . . . .	71
3.2.3	Gibbsova energie . . . . .	72
3.2.4	Tepelné kapacity . . . . .	74
3.2.5	Molární termodynamické funkce . . . . .	76

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 7 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

3.2.6	Fugacita	76
3.2.7	Fugacitní koeficient	77
3.2.8	Absolutní a relativní termodynamické veličiny	77
3.3	Některé vlastnosti totálního diferenciálu	79
3.3.1	Totální diferenciál	79
3.3.2	Totální diferenciál a stavové funkce	81
3.3.3	Totální diferenciál součinu a podílu dvou funkcí	83
3.3.4	Integrace totálního diferenciálu	83
3.4	Spojené formulace I. a II. věty termodynamické	85
3.4.1	Gibbsovy rovnice	85
3.4.2	Derivace U, H, F a G podle přirozených proměnných	85
3.4.3	Maxwellovy relace	86
3.4.4	Totální diferenciál entropie	87
3.4.5	Přechod od přirozených proměnných teplotě a objemu nebo tlaku	87
3.4.6	Podmínky termodynamické rovnováhy	89
3.5	Změny termodynamických veličin	92
3.5.1	Tepelné kapacity	92
3.5.2	Vnitřní energie	94
3.5.3	Entalpie	96
3.5.4	Entropie	98
3.5.5	Absolutní entropie	101
3.5.6	Helmholtzova energie	104
3.5.7	Gibbsova energie	105
3.5.8	Fugacita	106
3.5.9	Změny termodynamických veličin při nevratných dějích	107
4	<b>Aplikace termodynamiky</b>	<b>110</b>
4.1	Práce	111
4.1.1	Vratná objemová práce	111
4.1.2	Nevratná objemová práce	112



4.1.3	Jiné druhy práce . . . . .	113
4.1.4	Technická práce . . . . .	113
4.2	Teplo . . . . .	115
4.3	Adiabatický děj - Poissonovy rovnice . . . . .	117
4.3.1	Nevratný adiabatický děj . . . . .	118
4.4	Tepelné stroje . . . . .	121
4.4.1	Carnotův tepelný stroj . . . . .	121
4.4.2	Chladicí stroj . . . . .	125
4.4.3	Tepelný stroj s ustáleným tokem látky . . . . .	127
4.4.4	Jouleův-Thomsonův efekt . . . . .	129
4.4.5	Jouleův-Thomsonův koeficient . . . . .	130
4.4.6	Inverzní teplota . . . . .	131
<b>5</b>	<b>Termochemie</b>	<b>135</b>
5.1	Reakční teplo a reakční termodynamické veličiny . . . . .	137
5.1.1	Lineární kombinace chemických reakcí . . . . .	138
5.1.2	Hessův zákon . . . . .	139
5.2	Standardní reakční entalpie . . . . .	141
5.2.1	Standardní slučovací entalpie . . . . .	141
5.2.2	Standardní spalná entalpie . . . . .	142
5.3	Kirchhoffova věta - závislost reakční entalpie na teplotě . . . . .	144
5.4	Entalpické bilance . . . . .	146
5.4.1	Adiabatická teplota reakce . . . . .	147
<b>6</b>	<b>Termodynamika homogenních směsí</b>	<b>150</b>
6.1	Ideální směsi . . . . .	151
6.1.1	Obecná ideální směs . . . . .	151
6.1.2	Ideální směs ideálních plynů . . . . .	152
6.2	Integrované veličiny . . . . .	154
6.2.1	Směšovací veličiny . . . . .	154

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 9 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

6.2.2	Dodatkové veličiny	155
6.2.3	Rozpouštěcí teplo (integrální)	156
6.3	Diferenciální veličiny	159
6.3.1	Parciální molární veličiny	159
6.3.2	Vlastnosti parciálních molárních veličin	159
6.3.3	Určování parciálních molárních veličin	161
6.3.4	Dodatkové parciální molární veličiny	162
6.3.5	Diferenciální rozpouštěcí a zředovací tepla	163
6.4	Termodynamika otevřeného systému a chemický potenciál	168
6.4.1	Termodynamické veličiny u otevřeného systému	168
6.4.2	Chemický potenciál	168
6.5	Fugacita a aktivita	171
6.5.1	Fugacita	171
6.5.2	Fugacitní koeficient	172
6.5.3	Standardní stavy	174
6.5.4	Aktivita	177
6.5.5	Aktivitní koeficient	179
6.5.6	Závislost dodatkové Gibbsovy energie a aktivitních koeficientů na složení	183
<b>7</b>	<b>Fázové rovnováhy</b>	<b>185</b>
7.1	Základní pojmy	186
7.1.1	Pojem fázové rovnováhy	186
7.1.2	Koexistující fáze	186
7.1.3	Fázový přechod	186
7.1.4	Bod varu	188
7.1.5	Normální bod varu	188
7.1.6	Rosný bod	188
7.1.7	Tlak nasycených par	189
7.1.8	Bod tání	189

7.1.9	Normální bod tání . . . . .	189
7.1.10	Bod tuhnutí . . . . .	190
7.1.11	Trojný bod . . . . .	190
7.2	Termodynamické podmínky rovnováhy ve vícefázových systémech . . .	191
7.2.1	Extenzivní a intenzivní kritéria fázové rovnováhy . . . . .	191
7.2.2	Fázové přechody prvního a druhého druhu . . . . .	192
7.3	Gibbsův fázový zákon . . . . .	193
7.3.1	Nezávisle a závisle proměnné veličiny . . . . .	193
7.3.2	Intenzivní nezávisle proměnné veličiny . . . . .	193
7.3.3	Stupně volnosti . . . . .	194
7.3.4	Gibbsův fázový zákon . . . . .	194
7.4	Fázové diagramy . . . . .	196
7.4.1	Obecné pojmy . . . . .	196
7.4.2	Fázový diagram jednosložkových systémů . . . . .	196
7.4.3	Fázové diagramy dvousložkových směsí . . . . .	197
7.4.4	Fázové diagramy tříložkových směsí . . . . .	198
7.4.5	Látková bilance . . . . .	199
7.5	Fázové rovnováhy čistých látek . . . . .	205
7.5.1	Clapeyronova rovnice . . . . .	205
7.5.2	Clausiova-Clapeyronova rovnice . . . . .	205
7.5.3	Rovnováha kapalina - pára . . . . .	206
7.5.4	Rovnováha pevná fáze - pára . . . . .	208
7.5.5	Rovnováha pevná fáze - kapalina . . . . .	208
7.5.6	Rovnováha pevná fáze - pevná fáze . . . . .	209
7.5.7	Rovnováha mezi třemi fázemi . . . . .	209
7.6	Rovnováha kapalina - pára u směsí . . . . .	211
7.6.1	Pojem rovnováhy kapalina - pára . . . . .	211
7.6.2	Raoultův zákon . . . . .	211
7.6.3	Rovnováha kapalina-pára s ideální parní a reálnou kapalnou fází . . .	213
7.6.4	Obecné řešení rovnováhy kapalina - pára . . . . .	213



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 11 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

7.6.5	Fázové diagramy dvousložkových systémů . . . . .	214
7.6.6	Azeotropický bod . . . . .	214
7.6.7	Vliv obsahu netěkavé látky na tlak a teplotu varu . . . . .	216
7.6.8	Vysokotlaká rovnováha kapalina-pára . . . . .	218
7.7	Rovnováha kapalina - plyn u směsí . . . . .	223
7.7.1	Základní pojmy . . . . .	223
7.7.2	Henryho zákon pro binární systém . . . . .	223
7.7.3	Odhady Henryho konstanty . . . . .	225
7.7.4	Vliv teploty a tlaku na rozpustnost plynu . . . . .	226
7.7.5	Jiné způsoby vyjádření rozpustnosti plynů . . . . .	227
7.7.6	Rovnováha kapalina - plyn ve složitějších soustavách . . . . .	228
7.8	Rovnováha kapalina - kapalina . . . . .	230
7.8.1	Podmínky rovnováhy za konstantní teploty a tlaku . . . . .	230
7.8.2	Dvousložkový systém se dvěma kapalnými fázemi . . . . .	230
7.8.3	Dvousložkový systém se dvěma kapalnými fázemi a fází plynnou . . . . .	231
7.8.4	Třísložkový systém se dvěma kapalnými fázemi . . . . .	231
7.9	Rovnováha kapalina-pevná fáze u směsí . . . . .	236
7.9.1	Základní pojmy . . . . .	236
7.9.2	Obecná podmínka rovnováhy . . . . .	237
7.9.3	Dvousložkové systémy s úplně nemísitelnými složkami v pevné fázi . . . . .	237
7.9.4	Dvousložkové systémy s úplně mísitelnými složkami v kapalně i pevné fázi . . . . .	238
7.9.5	Dvousložkové systémy s omezeně mísitelnými složkami v kapalně nebo pevné fázi . . . . .	239
7.9.6	Tvorba sloučeniny v pevné fázi . . . . .	239
7.9.7	Třísložkové systémy . . . . .	239
7.10	Rovnováha plyn-pevná fáze u směsí . . . . .	246
7.10.1	Obecná podmínka rovnováhy . . . . .	246
7.10.2	Izobarická rovnováha v dvousložkovém systému . . . . .	246

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 12 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

7.10.3	Izotermická rovnováha v dvousložkovém systému . . . . .	246
7.11	Osmotická rovnováha . . . . .	248
<b>8</b>	<b>Chemická rovnováha</b>	<b>250</b>
8.1	Základní pojmy . . . . .	251
8.2	Systémy s jednou chemickou reakcí . . . . .	252
8.2.1	Obecný zápis chemické reakce . . . . .	252
8.2.2	Látková bilance . . . . .	253
8.2.3	Gibbsova energie soustavy . . . . .	256
8.2.4	Podmínka chemické rovnováhy . . . . .	259
8.2.5	Přehled standardních stavů . . . . .	261
8.2.6	Rovnovážná konstanta . . . . .	263
8.2.7	Reakce v plynné a kapalně fázi . . . . .	264
8.2.8	Reakce v pevné fázi . . . . .	270
8.2.9	Heterogenní reakce . . . . .	271
8.3	Závislost rovnovážné konstanty na stavových proměnných . . . . .	273
8.3.1	Závislost na teplotě . . . . .	273
8.3.2	Závislost na tlaku . . . . .	275
8.4	Výpočet rovnovážné konstanty . . . . .	277
8.4.1	Výpočet z rovnovážného složení . . . . .	277
8.4.2	Výpočet z tabelovaných údajů . . . . .	277
8.4.3	Výpočet z rovnovážných konstant jiných reakcí . . . . .	281
8.4.4	Přepočty . . . . .	282
8.5	Le Chatelierův princip . . . . .	285
8.5.1	Vliv počátečního složení na rovnovážný rozsah reakce . . . . .	285
8.5.2	Vliv tlaku . . . . .	285
8.5.3	Vliv teploty . . . . .	287
8.5.4	Vliv inerty . . . . .	288
8.6	Simultánní reakce . . . . .	289
8.6.1	Látková bilance . . . . .	289

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 13 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

8.6.2	Chemická rovnováha složitého systému . . . . .	290
<b>9</b>	<b>Chemická kinetika</b>	<b>291</b>
9.1	Základní pojmy a vztahy . . . . .	292
9.1.1	Rychlost chemické reakce . . . . .	292
9.1.2	Kinetická rovnice . . . . .	294
9.1.3	Jednoduché reakce, řád reakce, rychlostní konstanta . . . . .	295
9.1.4	Poločas reakce . . . . .	296
9.1.5	Látková bilance . . . . .	297
9.1.6	Metody řešení kinetických rovnic . . . . .	299
9.2	Systematika jednoduchých reakcí . . . . .	301
9.2.1	Reakce nultého řádu . . . . .	301
9.2.2	Reakce prvního řádu . . . . .	303
9.2.3	Reakce druhého řádu . . . . .	305
9.2.4	Reakce třetího řádu . . . . .	309
9.2.5	Reakce n-tého řádu s jednou výchozí složkou . . . . .	313
9.2.6	Reakce n-tého řádu s dvěma a více výchozími složkami . . . . .	313
9.2.7	Shrnutí vztahů . . . . .	314
9.3	Metody určování řádů reakcí a rychlostních konstant . . . . .	316
9.3.1	Formulace problému . . . . .	316
9.3.2	Integrální metoda . . . . .	316
9.3.3	Diferenciální metoda . . . . .	318
9.3.4	Metoda poločasů . . . . .	320
9.3.5	Zobecněná integrální metoda . . . . .	320
9.3.6	Ostwaldova izolační metoda . . . . .	321
9.4	Simultánní průběh chemických reakcí . . . . .	323
9.4.1	Typy simultánních reakcí . . . . .	323
9.4.2	Rychlost přírůstku látky u simultánních reakcí . . . . .	324
9.4.3	Látková bilance u simultánních reakcí . . . . .	325
9.4.4	Paralelní reakce prvního řádu . . . . .	326

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 14 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

9.4.5	Paralelní reakce druhého řádu . . . . .	327
9.4.6	Paralelní reakce prvního a druhého řádu . . . . .	328
9.4.7	Vratné reakce prvního řádu . . . . .	330
9.4.8	Vratné reakce a chemická rovnováha . . . . .	330
9.4.9	Následné reakce prvního řádu . . . . .	331
9.5	Mechanismy chemických reakcí . . . . .	334
9.5.1	Elementární reakce, molekularita, mechanismus . . . . .	334
9.5.2	Kinetické rovnice pro elementární reakce . . . . .	335
9.5.3	Řešení mechanismů . . . . .	336
9.5.4	Řídící děj . . . . .	337
9.5.5	Bodensteinův princip ustáleného stavu . . . . .	338
9.5.6	Lindemannův mechanismus reakcí prvního řádu . . . . .	338
9.5.7	Princip předrovnováhy . . . . .	340
9.5.8	Mechanismus některých reakcí třetího řádu . . . . .	340
9.5.9	Řetězové reakce . . . . .	342
9.5.10	Radikálové polymerace . . . . .	343
9.5.11	Fotochemické reakce . . . . .	344
9.6	Závislost rychlosti chemické reakce na teplotě . . . . .	346
9.6.1	Van't Hoffovo pravidlo . . . . .	346
9.6.2	Arrheniova rovnice . . . . .	347
9.6.3	Srážková teorie . . . . .	348
9.6.4	Teorie absolutních reakčních rychlostí . . . . .	348
9.6.5	Obecný vztah pro závislost rychlostní konstanty na teplotě . . . . .	350
9.7	Chemické reaktory . . . . .	351
9.7.1	Typy reaktorů . . . . .	351
9.7.2	Vsádkový reaktor . . . . .	351
9.7.3	Průtočný reaktor . . . . .	352
9.8	Katalýza . . . . .	356
9.8.1	Základní pojmy . . . . .	356
9.8.2	Homogenní katalýza . . . . .	357

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



Strana **15** z **519**

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

9.8.3	Heterogenní katalýza . . . . .	357
9.8.4	Enzymová katalýza . . . . .	359
<b>10</b>	<b>Transportní děje</b>	<b>360</b>
10.1	Základní pojmy . . . . .	361
10.1.1	Pojem transportního děje . . . . .	361
10.1.2	Tok a hnací síla . . . . .	361
10.1.3	Základní rovnice transportních dějů . . . . .	362
10.2	Tok tepla - tepelná vodivost . . . . .	363
10.2.1	Způsoby přenosu tepla . . . . .	363
10.2.2	Fourierův zákon . . . . .	363
10.2.3	Tepelná vodivost . . . . .	363
10.2.4	Fourierův-Kirchhoffův zákon . . . . .	365
10.3	Tok hybnosti - viskozita . . . . .	366
10.3.1	Newtonův zákon . . . . .	366
10.3.2	Viskozita . . . . .	367
10.3.3	Poisseeuillova rovnice . . . . .	368
10.4	Tok látky - difuze . . . . .	370
10.4.1	První Fickův zákon . . . . .	370
10.4.2	Difuzní koeficient . . . . .	370
10.4.3	Druhý Fickův zákon . . . . .	371
10.4.4	Samodifuze . . . . .	371
10.4.5	Termodifuze . . . . .	372
10.5	Kinetická teorie transportních dějů ve zředěném plynu . . . . .	373
10.5.1	Molekulární podstata transportních dějů . . . . .	373
10.5.2	Molekulární modely . . . . .	373
10.5.3	Základní pojmy kinetické teorie . . . . .	374
10.5.4	Transportní veličiny pro model tuhých koulí . . . . .	375
10.5.5	Knudsenova oblast . . . . .	376

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 16 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



<b>11 Elektrochemie</b>	<b>378</b>
11.1 Základní pojmy	379
11.1.1 Vodiče elektrického proudu	379
11.1.2 Elektrolýt a ionty	379
11.1.3 Nábojové číslo iontu	381
11.1.4 Podmínka elektroneutality	381
11.1.5 Stupeň disociace	382
11.1.6 Nekonečně zředěný roztok elektrolytu	383
11.1.7 Elektrochemická soustava	383
11.2 Elektrolýza	385
11.2.1 Reakce při elektrolýze	385
11.2.2 Faradayův zákon	386
11.2.3 Coulometry	388
11.2.4 Převodová čísla	389
11.2.5 Koncentrační změny při elektrolýze	390
11.2.6 Hittorfova metoda určování převodových čísel	391
11.3 Elektrická vodivost elektrolytů	394
11.3.1 Měrný odpor a měrná vodivost	394
11.3.2 Konstanta vodivostní nádoby	395
11.3.3 Molární elektrická vodivost	396
11.3.4 Kohlrauschův zákon o nezávislém putování iontů	396
11.3.5 Molární vodivost a stupeň disociace	398
11.3.6 Molární vodivost a převodová čísla	398
11.3.7 Závislost molární vodivosti na koncentraci	398
11.4 Chemický potenciál, aktivita a aktivitní koeficient v roztocích elektrolytů	399
11.4.1 Standardní stavy	399
11.4.2 Střední molalita, koncentrace, aktivita a aktivitní koeficient	401
11.4.3 Iontová síla roztoku	402
11.4.4 Debyeův - Hückelův limitní zákon	403
11.4.5 Aktivitní koeficienty při vyšších koncentracích	406

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 17 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

11.5	Disociace v roztocích slabých elektrolytů . . . . .	407
11.5.1	Některé obecné poznámky . . . . .	407
11.5.2	Iontový součin vody . . . . .	407
11.5.3	Disociace slabé jednosytné kyseliny . . . . .	409
11.5.4	Disociace slabé jednosytné zásady . . . . .	411
11.5.5	Disociace slabých vícesytných kyselin a zásad . . . . .	411
11.5.6	Disociace silných vícesytných kyselin a zásad . . . . .	412
11.5.7	Hydrolyza solí . . . . .	413
11.5.8	Hydrolyza soli slabé kyseliny a silné zásady . . . . .	414
11.5.9	Hydrolyza soli slabé zásady a silné kyseliny . . . . .	414
11.5.10	Hydrolyza soli slabé kyseliny a slabé zásady . . . . .	415
11.6	Výpočty pH . . . . .	417
11.6.1	Definice pH . . . . .	417
11.6.2	pH vody . . . . .	417
11.6.3	pH neutrálního roztoku . . . . .	418
11.6.4	pH silné jednosytné kyseliny . . . . .	419
11.6.5	pH silné jednosytné zásady . . . . .	420
11.6.6	pH silné dvojsytné kyseliny a silné dvojsytné zásady . . . . .	421
11.6.7	pH slabé jednosytné kyseliny . . . . .	421
11.6.8	pH slabé jednosytné zásady . . . . .	423
11.6.9	pH slabých vícesytných kyselin a zásad . . . . .	424
11.6.10	pH soli slabé kyseliny a silné zásady . . . . .	424
11.6.11	pH soli silné kyseliny a slabé zásady . . . . .	425
11.6.12	pH soli slabé kyseliny a slabé zásady . . . . .	425
11.6.13	Tlumivé roztoky . . . . .	426
11.7	Rozpustnost málo rozpustných solí . . . . .	428
11.8	Termodynamika galvanických článků . . . . .	431
11.8.1	Základní pojmy . . . . .	431
11.8.2	Značení galvanických článků . . . . .	432
11.8.3	Elektrická práce . . . . .	434

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 18 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

11.8.4	Nernstova rovnice	435
11.8.5	Elektromotorické napětí a termodynamické veličiny	436
11.8.6	Standardní vodíková elektroda	437
11.8.7	Nernstova rovnice pro poločlánek	438
11.8.8	Elektromotorické napětí a potenciály elektrod	439
11.8.9	Členění poločlánků	439
11.8.10	Příklady poločlánků	440
11.8.11	Členění galvanických článků	443
11.8.12	Elektrolytové koncentrační články s převodem	444
11.8.13	Elektrolytové koncentrační články bez převodu	445
11.8.14	Plynové elektrodové koncentrační články	446
11.8.15	Amalgamové elektrodové koncentrační články	447
11.9	Polarizace elektrod	448
<b>12</b>	<b>Základní pojmy chemické fyziky</b>	<b>449</b>
12.1	Interakce systémů s elektrickým a magnetickým polem	450
12.1.1	Permitivita	450
12.1.2	Molární polarizace a refrakce	451
12.1.3	Dipólový moment	452
12.1.4	Polarizovatelnost	453
12.1.5	Claussiova-Mossottiho a Debyeova rovnice	453
12.1.6	Permeabilita a susceptibilita	454
12.1.7	Molární susceptibilita	455
12.1.8	Magnetizovatelnost a magnetický moment	456
12.1.9	Interakce systému se světlem	456
12.2	Základy kvantové mechaniky	458
12.2.1	Schrödingerova rovnice	458
12.2.2	Řešení Schrödingerovy rovnice	458
12.2.3	Translace molekuly	459
12.2.4	Rotace	460

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 19 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

12.2.5	Vibrace	461
12.2.6	Pohyb elektronů kolem jádra	462
12.3	Interakce molekul s elektromagnetickým zářením	465
12.3.1	Vlnové charakteristiky záření	465
12.3.2	Částicové charakteristiky záření	466
12.3.3	Spektrum	466
12.3.4	Elektronová spektra	468
12.3.5	Vibrační a rotační spektra	470
12.3.6	Ramanova spektra	471
12.3.7	Spektra magnetické rezonance	472
<b>13</b>	<b>Fyzikální chemie povrchů</b>	<b>474</b>
13.1	Fázová rozhraní	475
13.1.1	Mezifázové napětí	475
13.1.2	Zobecněné Gibbsovy rovnice	476
13.1.3	Mezifázová energie	476
13.1.4	Povrchové napětí a povrchová energie	477
13.1.5	Kohezní práce, adhezní práce a rozestírací koeficient	478
13.1.6	Úhel smáčení	479
13.1.7	Laplaceova-Youngova rovnice a Kelvinova rovnice	480
13.1.8	Závislost povrchového napětí na teplotě	483
13.1.9	Závislost povrchového napětí na složení roztoku	484
13.1.10	Gibbsova adsorpční izoterma	485
13.1.11	Povrchové filmy	487
13.2	Adsorpční rovnováhy	490
13.2.1	Kvalitativní popis adsorpce	491
13.2.2	Adsorpční teplo	492
13.2.3	Fyzikální adsorpce a chemisorpce	492
13.2.4	Kvantitativní popis adsorpční izotermy u čistých plynů	493
13.2.5	Langmuirova izoterma u směsi plynů	494

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 20 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

13.2.6 Kapilární kondenzace . . . . .	495
13.2.7 Adsorpce z roztoků na pevných látkách . . . . .	495
<b>14 Disperzní systémy</b>	<b>497</b>
14.1 Základní rozdělení . . . . .	498
14.2 Vlastnosti koloidních systémů . . . . .	500
14.2.1 Rozptyl světla . . . . .	500
14.2.2 Sedimentace koloidních částic . . . . .	501
14.2.3 Membránové rovnováhy . . . . .	503
Tabulky . . . . .	506



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 21 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

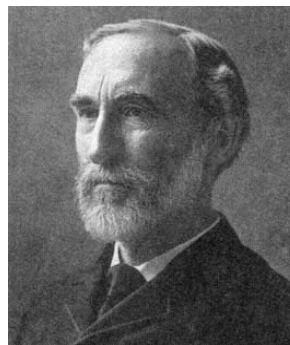
# Kapitola 1

## Základní pojmy

**Základním předpokladem studia libovolných fyzikálně-chemických procesů jsou dobré definice základních pojmů.** Některé z nich jsou sice používány i mimo oblast fyzikální chemie, mají však často poněkud odlišný význam. V první kapitole proto nejprve shrneme nejdůležitější základní pojmy, s nimiž se setkáte v následujících částech breviáře.

*J.W.Gibbs*

(1839-1903)



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 22 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 1.1. Termodynamická soustava

Zvolenou část světa, jejíž termodynamické vlastnosti jsou předmětem našeho zájmu nazýváme (termodynamickou) **soustavou**. Pro ostatní část univerza pak používáme název **okolí**. Někdy se pro soustavu používá pojem (termodynamický) **systém**. Názvy soustava a systém zde chápeme jako synonyma.

### Poznámka:

Jako systém může být zvolena jak část reálného prostoru, tak část myšleného (abstraktního) prostoru tvořící zjednodušený modelový systém, například ideální plyn.

Podle vzájemného vztahu mezi soustavou a okolím členíme soustavy na izolované, uzavřené a otevřené.

### 1.1.1. Izolovaná soustava

Jestliže systém nevyměňuje ani hmotu ani energii s okolím, jedná se o **izolovanou soustavu** neboli **izolovaný systém**.

### 1.1.2. Uzavřená soustava

Vyměňuje-li soustava s okolím energii, nikoli hmotu, mluvíme o **uzavřené soustavě** neboli **uzavřeném systému**.

### 1.1.3. Otevřená soustava

Vyměňuje-li soustava s okolím jak energii, tak hmotu, jedná se o **otevřenou soustavu** neboli **otevřený systém**.

### Příklad:

Rozdíly mezi jednotlivými typy systému si můžeme demonstrovat na vaření kávy. Konvice na vařiči představuje až do okamžiku varu (v podstatě) uzavřený systém. Při varu, kdy z konvice uniká pára, se jedná o otevřený systém. Uvařená káva v termosce pak může sloužit jako jednoduchý model izolovaného systému.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 23 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

#### 1.1.4. Fáze, homogenní a heterogenní systém

Určitou oblast objemu zkoumaného systému, ve které jsou jeho vlastnosti konstantní nebo se spojitě mění v prostoru, nazýváme **fází**. Pokud se systém takto chová v celém svém objemu, nazýváme jej **homogenním** systémem. Pokud systém obsahuje více fází, nazýváme jej **heterogenním** systémem.

##### Poznámka:

Je třeba rozlišovat mezi pojmy *fáze* a *skupenský stav*. V systému mohou například existovat tři kapalně fáze - voda, rtuť a olej, čtyři pevné fáze - krystaly NaCl, krystaly KCl, grafit a diamant, apod.

##### Příklad:

Mějme láhev rumu. Z kolika fází se tento systém skládá?

**Řešení:** Bude-li nás z termodynamického hlediska zajímat jen její kapalný obsah, bude náš systém homogenní. Bude obsahovat jednu kapalnou fázi (směs vody, ethanolu a příměsí). Bude-li nás zajímat celý obsah láhve bez obalu, bude náš systém heterogenní. Bude tvořen dvěma fázemi: kapalnou a plynou, obsahující vzduch a páry rumu. Bude-li naším systémem láhev včetně obalu, půjde rovněž o heterogenní systém. Kromě plyné a kapalně budou dalšími fázemi sklo, uzávěr láhve, viněta,

....

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 24 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



## 1.2. Energie

Při předávání energie mezi systémem a jeho okolím rozlišujeme dvě základní formy energetické výměny - **teplo** a **práci**. Kladnou hodnotu pak přiřazujeme takové výměně energie, při níž soustava energií (práci nebo teplo) získává z okolí. Záporná hodnota pak označuje, že soustava energií (práci nebo teplo) do okolí předává.

### 1.2.1. Teplo

Dochází-li k výměně energie na základě teplotního rozdílu mezi systémem a okolím (např. předáváním kinetické energie neuspořádaného pohybu molekul), nazýváme tuto změnu energie vyměněným **teplem**.

Hlavní jednotka: J.

### 1.2.2. Práce

Ostatní formy výměny energie, při nichž zpravidla dochází k silovému působení mezi systémem a okolím, nazýváme **prací**. Podle typu interakce mezi systémem a okolím pak rozeznáváme práci objemovou (viz **3.1.2**), elektrickou, povrchovou, atd.

Hlavní jednotka: J.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)[Strana 25 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 1.3. Termodynamické veličiny

Při pozorování libovolného systému lze určit celou řadu jeho vlastností. Vlastnosti, které nás z termodynamického hlediska zajímají, nazýváme **termodynamickými veličinami**, zkráceně veličinami. Typickými termodynamickými veličinami jsou teplota, tlak, objem, entalpie, entropie. Mezi termodynamické veličiny nepatří teplo a práce.

### Poznámka:

Jako synonyma k pojmu termodynamická veličina se používají tyto pojmy: termodynamická funkce, termodynamická proměnná, stavová veličina (tj. veličina určující stav systému, viz 1.4), stavová funkce, stavová proměnná.

### 1.3.1. Intenzivní a extenzivní termodynamické veličiny

Uvažujme homogenní systém v nepřítomnosti vnějších silových polí. Termodynamické veličiny systému rozdělujeme na **extenzivní** a **intenzivní**. Veličiny, jejichž hodnoty se při dělení systému na menší podsystemy nemění, se nazývají intenzivní. Veličiny, jejichž hodnoty jsou při pevné teplotě a tlaku přímo úměrné látkovému množství systému, se nazývají extenzivní (viz obr. 1.1). Typickými intenzivními veličinami jsou teplota, tlak, složení vyjádřené molárními zlomky. Typickými extenzivními veličinami jsou objem, hmotnost, počet částic.

### Poznámka:

Některé veličiny, například povrch systému, nejsou ani extenzivní ani intenzivní.

Každou extenzivní veličinu lze převést na intenzivní, vztáhneme-li ji na určitou konstantní hmotu systému, dostáváme pak měrné nebo molární veličiny (viz 3.2.5). Mezi každou extenzivní veličinou  $X$  a příslušnými **molárními** a **měrnými** veličinami  $X_m$  a  $x$  platí vztah

$$X = n X_m, \quad (1.1)$$

$$X = m x, \quad (1.2)$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 26 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

kde  $n$  je látkové množství a  $m$  je hmotnost systému.

Symbolika : Molární veličiny budeme označovat dolním indexem  $m$ , měrné veličiny malými písmeny.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



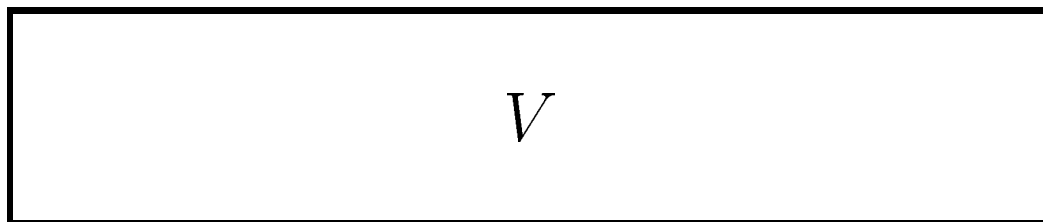
Strana 27 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Obr. 1.1: Objem systému jako extenzivní veličina. Objem  $V$  je součtem objemů částí (tj. podsystémů) I, II a III. Platí  $V = V_I + V_{II} + V_{III}$ .

## 1.4. Stav systému a jeho změny

Libovolný systém lze v každém časovém okamžiku charakterizovat pomocí určitého počtu veličin. Tyto veličiny definují **stav** daného systému. Přitom je nutno brát úvahu stupeň obecnosti, na němž systém pozorujeme. Z mikroskopického pohledu je stav systému definován polohami a rychlostmi všech jeho částic, kdežto z hlediska termodynamiky stačí znát jen několik veličin, například teplotu, tlak a složení.

### 1.4.1. Stav termodynamické rovnováhy

Stav termodynamické rovnováhy (rovnovážný stav, rovnováha) je stav, při kterém v systému neprobíhají žádné makroskopické změny a všechny veličiny mají časově stálé hodnoty.

#### Poznámka:

V rovnovážném stavu probíhají změny na mikroskopické úrovni. Například při rovnováze mezi kapalnou a parní fází neustále některé molekuly přecházejí z kapalné fáze do parní, jiné z parní do kapalné. Teplota a tlak systému se však nemění.

Stav termodynamické rovnováhy zahrnuje tyto dílčí rovnováhy:

- *mechanická (tlaková) rovnováha* - ve všech částech systému je stejný tlak<sup>1</sup>,
- *tepelná (teplotní) rovnováha* - ve všech částech systému jsou vyrovnány teploty,
- *koncentrační rovnováha* - ve všech částech každé fáze systému jsou stejné koncentrace složek systému, složení různých fází se však zpravidla liší,
- *chemická rovnováha* - nedochází ke změnám složení vlivem chemických reakcí,
- *fázová rovnováha* - pokud je systém heterogenní (viz **1.1.4**), jsou složky jeho fází v rovnováze.

---

<sup>1</sup>výjimkou je osmotická rovnováha

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 29 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

**Poznámka:**

Jestliže se systém ve stavu termodynamické rovnováhy nachází ve vnějším silovém poli, například gravitačním, nejsou tlaky ve všech částech systému stejné, ale spojitě se mění. Také koncentrace složek systému se v každé fázi spojitě mění, na fázovém rozhraní dochází ke skokové změně.

### 1.4.2. Postulát o přechodu systému do rovnovážného stavu

Není-li systém v rovnovážném stavu, jeho vlastnosti se mění s časem tak, že systém směřuje k rovnovážnému stavu. Termodynamika postuluje, že každý systém při neměnných vnějších podmínkách dospěje do stavu termodynamické rovnováhy. Doba, za kterou se ustaví rovnováha je velmi různá, od zlomků sekund při vyrovnávání tlaků až po stovky let při přechodu skla do krystalického stavu. Mírou rychlosti přechodu do rovnováhy je **relaxační čas**.

**Příklad:**

Vhodíme-li do uzavřené nádoby s vodou několik krystalků modré skalice, bude takto vytvořený systém na začátku v nerovnovážném stavu; nebude ustavena ani fázová rovnováha mezi krystalky a kapalnou fází ani koncentrační rovnováha. Po čase se krystalky rozpustí (fázová rovnováha). Nebudeme-li systém míchat, bude rozpouštěná modrá skalice pomalu difundovat roztokem ode dna k povrchu, až se po mnoha týdnech (relaxační čas) vyrovnají i koncentrace ve všech částech systému (termodynamická rovnováha).

### 1.4.3. Termodynamický děj

Jestliže se vlastnosti systému s časem mění, tj. dochází-li ke změně alespoň jedné termodynamické veličiny, říkáme, že v systému probíhá určitý **termodynamický děj**. Přitom pod pojmem děj rozumíme velmi širokou škálu nejrozumnějších procesů od jednoduchých fyzikálních změn, jako je například zahřívání, přes chemické reakce, až

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 30 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

po složité mnohostupňové procesy. Jednotlivé druhy dějů můžeme rozdělovat podle několika kritérií.

#### 1.4.4. Vratné a nevratné děje

Průběh libovolného děje závisí na podmínkách, za kterých se sledovaný systém mění. Uspořádáme-li podmínky tak, že v každém okamžiku je systém téměř v rovnováze a že lze tedy velmi malou změnou podmínek směr děje obrátit, nazýváme tento děj **vratným** nebo též **rovnovážným**. Vratný děj je tedy sledem (téměř) rovnovážných stavů systému.

Děje v reálném světě však zpravidla probíhají tak, že alespoň na počátku je systém mimo rovnováhu, tyto děje pak nazýváme **nevratné** nebo též **nerovnovážné** (směr děje nelze obrátit malou změnou vnějších podmínek, děj je sledem nerovnovážných stavů). Rovnovážný děj je pak vlastně limitní případ nerovnovážného děje pro nekonečně malou rychlost děje.

##### Příklad:

Příklady rovnovážných dějů v praxi neuskutečnitelných jsou nekonečně pomalé zahřívání nebo nekonečně pomalé stlačování systému. Příkladem rovnovážného děje v praxi uskutečnitelného je var vody při teplotě 100 °C a tlaku 101 325 Pa. Snížíme-li nepatrně teplotu, obrátí se směr děje - var bude vystřídán kondenzací vodní páry.

#### 1.4.5. Děje za konstantní veličiny

Většina zkoumaných dějů bývá taková, že *během celého děje* se udržuje konstantní jedna nebo více termodynamických veličin. Tyto děje pak většinou pojmenováváme s předponou **izo** a označujeme symbolem  $[X]$ , kde  $X$  je označení příslušné konstantní veličiny.

Nejčastější jsou tyto děje:

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 31 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

název děje	konstantní veličina	značení
izotermický	teplota	[T]
izobarický	tlak	[p]
izochorický	konstantní objem	[V]
adiabatický	teplo	[ad.]
izoentropický	entropie	[S]
izoentalpický	entalpie	[H]
polytropický	tepelná kapacita	[C]

### Příklad:

Systém o pevném objemu měl ve výchozím stavu teplotu 300 K a tlak 150 kPa. V systému proběhl určitý děj. V konečném stavu měl systém teplotu 320 K a tlak 150 kPa. Šlo o děj za konstantní termodynamické veličiny?

**Řešení:** Počáteční a koncová teplota byly různé. Nemohlo tedy jít o izotermický děj. Počáteční a koncový tlak byly stejné. V tomto případě mohlo, ale nemuselo jít o izobarický děj. Ze zadání nelze zjistit, zda se tlak v průběhu děje měnil. Zcela určitě však byl děj izochorický, neboť systém měl pevný (tj. neměnný) objem.

## 1.4.6. Kruhový děj

Kruhovým (cyklickým) nazýváme takový děj, při kterém je konečný stav systému totožný s výchozím. Změny termodynamických veličin jsou při kruhovém ději nulové.

### Poznámka:

Teplo a práce nejsou termodynamickými veličinami a proto nejsou při kruhovém ději nulové.



### Příklad:

Nechť je naším systémem kostka ledu o hmotnosti 1 g a výchozím stavem teplota  $-10^{\circ}\text{C}$  a tlak 100 kPa. V systému proběhl sled dějů: kostka byla ohřáta na teplotu  $0^{\circ}\text{C}$ , při které roztála. Kapalná voda byla při této teplotě elektrolyzována. Vzniklá směs vodíku a kyslíku byla expandována na tlak 200 Pa a zapálena. Vodní pára vzniklá reakcí měla po skončení reakce teplotu  $500^{\circ}\text{C}$ . Byla ochlazená na teplotu  $-10^{\circ}\text{C}$  a stlačena na 100 kPa. V průběhu stlačování došlo k desublimaci (sněžení) a systém se vrátil do původního termodynamického stavu. Proběhl kruhový děj.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 33 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 1.5. Některé základní a odvozené veličiny

### 1.5.1. Hmotnost

Základní jednotka: kg.

### 1.5.2. Látkové množství

Základní jednotka: mol.

1 mol je  $N_A$  částic (atomů, molekul, iontů, ...), kde  $N_A = 6,022025 \cdot 10^{23}$  je **Avogadrova konstanta**.

### 1.5.3. Molární hmotnost

Hlavní jednotka: kg/mol.

Molární hmotnost je hmotnost 1 molu částic. Mezi látkovým množstvím, hmotností a molární hmotností platí vztah

$$n = m/M. \quad (1.3)$$

Tento vztah platí jak pro čistou látku, tak pro směs. Molární hmotnost směsi můžeme vypočítat pomocí vztahu

$$M = \sum_{i=1}^k x_i M_i, \quad (1.4)$$

kde  $M_i$  je molární hmotnost složky  $i$  a  $x_i$  její molární zlomek (viz **1.6.1**).

### 1.5.4. Absolutní teplota

Základní jednotka: K

#### Poznámka:

Teplotu ve  $^{\circ}\text{C}$  značíme  $t$ , ( $t = T - 273,15$ ).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 34 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 1.5.5. Tlak

Hlavní jednotka: Pa.

Starší jednotky : bar ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ), atm ( $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ ), torr ( $760 \text{ torr} = 101325 \text{ Pa}$ ).

### 1.5.6. Objem

Hlavní jednotka:  $\text{m}^3$ .

Starší jednotka: litr ( $1 \ell = 1 \text{ dm}^3$ ).

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)

Strana **35** z **519**

[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 1.6. Čistá látka a směs

Pokud je v systému přítomen pouze jeden druh molekul, hovoříme o čisté látce (chemickém individuu). V případě, kdy v systému existuje více druhů molekul, hovoříme o **směsi**. Látky, z nichž se směs skládá, jsou její **složky**. Podle počtu složek rozdělujeme směsi na **binární**, obsahující pouze dvě složky, **ternární** obsahující tři složky, **kvaternární** s obsahem čtyř složek, atd. Pro charakterizaci směsi je kromě termodynamických veličin užívaných u čistých látek (teplota, tlak, objem) nutno znát i složení všech jejích fází, k jehož vyjádření se používá několik níže uvedených způsobů.

### 1.6.1. Molární zlomek

Definice

$$x_i = \frac{n_i}{n}, \quad (1.5)$$

kde  $n_i$  je látkové množství složky  $i$ ,  $n$  je celkové látkové množství všech složek

$$n = \sum_{j=1}^k n_j, \quad (1.6)$$

a  $k$  je počet složek ve směsi.

Jednotka: bezrozměrná veličina.

Z definice (1.5) plyne, že součet molárních zlomků je roven jedné

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1. \quad (1.7)$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[◀◀](#)[▶▶](#)[◀](#)[▶](#)[Strana 36 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

### Poznámka:

Místo molárních zlomků se často používají molární procenta, která jsou 100-násobky molárních zlomků a značí se mol. %.

### Příklad:

Binární směs obsahuje 4 moly látky A a 6 molů látky B. Vyjádřete složení směsi pomocí molárních zlomků a molárních procent.

**Řešení:** Látkové množství směsi je podle (1.6) rovno  $n = 4 + 6 = 10$  mol. Z (1.5) dostaneme  $x_A = 4/10 = 0,4$ ,  $x_B = 6/10 = 0,6$ . Směs obsahuje 40 mol. % látky A, 60 mol. % látky B.

Směs, ve které mají molární zlomky všech složek stejné hodnoty se nazývá **ekvimolární** směsí.

### Příklad:

Určete molární zlomky ekvimolární směsi vodíku a kyslíku a molární zlomky ekvimolární směsi dusíku, kyslíku a argonu.

**Řešení:** Z definice ekvimolární směsi plyne

$$x_{H_2} = x_{O_2} = \frac{1}{2}$$

a

$$x_{N_2} = x_{O_2} = x_{Ar} = \frac{1}{3}.$$

## 1.6.2. Hmotnostní zlomek

Definice

$$w_i = \frac{m_i}{m}, \quad (1.8)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 37 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $m_i$  je hmotnost složky  $i$  a  $m = \sum_{j=1}^k m_j$  je hmotnost směsi.

Jednotka: bezrozměrná veličina.

Součet hmotnostních zlomků všech složek je roven jedné

$$\sum_{i=1}^k w_i = 1. \quad (1.9)$$

Pro přepočet molárních a hmotnostních zlomků platí relace

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum_{j=1}^k w_j/M_j}, \quad w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^k x_j M_j}. \quad (1.10)$$

### Příklad:

Směs obsahuje 5 g látky A, jejíž molární hmotnost je  $M_A = 25$  g/mol a 15 g látky B o molární hmotnosti  $M_B = 75$  g/mol. Vypočtěte hmotnostní a molární zlomky.

**Řešení:** Dosazením do (1.8) dostaneme

$$w_A = \frac{5}{5 + 15} = 0,25, \quad w_B = \frac{15}{5 + 15} = 0,75.$$

Molární zlomky vypočteme z první z rovnic (1.10)

$$x_A = \frac{0,25/25}{0,25/25 + 0,75/75} = 0,5, \quad x_B = \frac{0,75/75}{0,25/25 + 0,75/75} = 0,5.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 38 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 1.6.3. Objemový zlomek

Definice

$$\phi_i = \frac{V_i^\bullet}{\sum_{j=1}^k V_j^\bullet} = \frac{x_i V_{m,i}^\bullet}{\sum_{j=1}^k x_j V_{m,j}^\bullet}, \quad (1.11)$$

kde  $V_i^\bullet$  a  $V_{m,i}^\bullet$  jsou objem a molární objem čisté látky  $i$  ve stejném skupenském stavu jako směs.

Jednotka: bezrozměrná veličina.

Symbolika : Symbolem  $X_j^\bullet$  budeme označovat termodynamickou veličinu  $X$  čisté látky  $j$  při teplotě a tlaku směsi. Čistá látka je přitom ve stejném skupenském stavu jako směs (tj. je-li směs kapalná, je  $X_j^\bullet$  termodynamická veličina čisté kapalné látky). Je-li směs v pevném skupenském stavu, značí  $\bullet$  čistou látku ve stejné krystalové formě jako směs.

Součet objemových zlomků všech složek je roven jedné

$$\sum_{i=1}^k \phi_i = 1. \quad (1.12)$$

#### Poznámka:

Pro směs ideálních plynů je objemový zlomek roven zlomku molárnímu

$$\phi_i = x_i.$$

#### Příklad:

Určete objemové zlomky v roztoku vzniklého smíšením 40 cm<sup>3</sup> ethanolu a 160 cm<sup>3</sup> vody. Lze z těchto údajů určit objem roztoku?



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 39 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Z (1.11) dostáváme

$$\phi_{voda} = \frac{160}{160 + 40} = 0,8, \quad \phi_{ethanol} = \frac{40}{160 + 40} = 0,2.$$

Objem roztoku nelze z objemů čistých látek určit, ale musí se změřit. U uvažované směsi ethanolu a vody bude menší než  $160 + 40 = 200 \text{ cm}^3$ .

#### 1.6.4. Látková koncentrace

Definice

$$c_i = n_i/V, \quad (1.13)$$

kde  $V$  je celkový objem směsi.

Hlavní jednotka:  $\text{mol/m}^3$ .

U čisté složky je tato veličina totožná s látkovou hustotou.

##### **Poznámka:**

Pokud nebude nebezpečí záměny, budeme slovo látková vynechávat a používat pouze koncentrace. V starší literatuře lze pro stejnou veličinu nalézt název molarita (při volbě jednotek  $\text{mol/dm}^3$ ).

##### **Příklad:**

Ve směsi látek o objemu  $5 \text{ dm}^3$  je obsaženo 56 g dusíku. Určete jeho látkovou koncentraci.

**Řešení:** Látkové množství dusíku je

$$n_{N_2} = \frac{56}{28} = 2 \text{ mol}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 40 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Z rovnice (1.13) dostáváme

$$c_{N_2} = \frac{2}{5} = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}.$$

### 1.6.5. Molalita

Definice

$$\underline{m}_i = n_i / m_{\text{rozpuštědla}}. \quad (1.14)$$

Hlavní jednotka: mol/kg

Tato veličina se používá hlavně v případě vodných roztoků elektrolytů.

#### Příklad:

Bylo smícháno 58,5 g NaCl s 500 g vody. Vypočtěte molalitu chloridu sodného, víte-li, že jeho molární hmotnost je  $M = 58,5 \text{ g/mol}$ .

**Řešení:** Dosazením do (1.14) dostaneme

$$\underline{m}_{NaCl} = \frac{58,5/58,5}{0,500} = 2.$$

Získaný roztok je 2 molální.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 41 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Kapitola 2

# Stavové chování

Teplota, tlak, objem a množství čisté látky nejsou nezávislé. U homogenního systému lze volit libovolné tři veličiny, čtvrtá je jednoznačně určena. Například můžeme zvolit množství dané látky, objem, ve kterém je uzavřena a teplotu. Tím je jednoznačně určen tlak. Stavovým chováním (přesněji popisem stavového chování) látky rozumíme relaci mezi teplotou, tlakem, objemem a látkovým množstvím, kterou nalézáme experimentálně (měříme stavové chování) nebo teoreticky (počítáme stavové chování).

Stavovým chováním homogenní směsi rozumíme relaci mezi teplotou, tlakem, objemem a množstvími složek. Máme-li  $k$ -složkovou směs, lze z  $(k + 3)$  veličin volit libovolných  $(k + 2)$ ,  $(k + 3)$ -tí je jednoznačně určena. Například můžeme zvolit množství dané směsi, její složení (tj.  $k - 1$  údajů), teplotu a tlak. Tím je jednoznačně určen objem.

## 2.1. Důležité pojmy, veličiny a symboly

### 2.1.1. Molární objem a látková hustota

Definice

$$V_m = V/n, \quad c = 1/V_m. \quad (2.1)$$

Hlavní jednotka: pro molární objem  $\text{m}^3/\text{mol}$ , pro látkovou hustotu  $\text{mol}/\text{m}^3$ .

**Příklad:**

Systém obsahující 10 mol dusíku zaujímá objem  $5 \text{ dm}^3$ . Určete molární objem a látkovou hustotu.

**Řešení:** Podle (2.1) je molární objem dusíku  $5 \cdot 10^{-3}/10 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ , látková hustota  $2 \cdot 10^3 \text{ mol}/\text{m}^3$ .

### 2.1.2. Měrný objem a hustota

Definice

$$v = V/m, \quad \rho = 1/v, \quad (2.2)$$

kde  $V$  je objem systému a  $m$  jeho hmotnost.

Hlavní jednotka: pro měrný objem  $\text{m}^3/\text{kg}$ , pro hustotu  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

**Příklad:**

Systém obsahující 500 g oxidu uhelnatého zaujímá objem  $5 \text{ dm}^3$ . Určete měrný objem a hustotu.

**Řešení:** Podle vzorce (2.2) je  $v = 5 \cdot 10^{-3}/0,5 = 10^{-2} \text{ m}^3/\text{kg}$  a  $\rho = 1/v = 100 \text{ kg}/\text{m}^3$ .

Molární a měrné objemy a hustoty můžeme navzájem přepočítávat podle vztahů

$$V_m = Mv, \quad c = \rho/M, \quad (2.3)$$

kde  $M$  je molární hmotnost.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 43 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 2.1.3. Kompresibilitní faktor

Definice

$$z = \frac{pV}{nRT}, \quad (2.4)$$

kde  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Jednotka: bezrozměrná veličina.

Kompresibilitní faktor čisté látky je funkcí teploty a tlaku nebo teploty a molárního objemu. U směsí je kompresibilitní faktor také funkcí složení.

#### Příklad:

Dva moly oxidu uhličitého zaujímají při teplotě  $100^\circ\text{C}$  a tlaku  $27,6 \text{ MPa}$  objem  $140,06 \text{ cm}^3$ . Vypočítejte kompresibilitní faktor.

**Řešení:** Ze vztahu (2.4) dostáváme

$$z = \frac{27,6 \cdot 10^6 \cdot 140,06 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 8,314 \cdot 373,15} = 0,6230.$$

### 2.1.4. Kritický bod

Pojmem kritický bod se rozumí trojice hodnot  $T_c, p_c, V_c$ , kde

$T_c$  je **kritická teplota**,

$p_c$  je **kritický tlak**,

$V_c$  je **kritický objem**.

V kritickém bodě splývají vlastnosti kapaliny a plynu (páry). Kritická teplota je nejvyšší teplota, při které může existovat čistá látka v kapalném stavu.

#### Poznámka:

Kritický objem je *molární objem* v kritickém bodě, dolní index  $m$  zde pro jednoduchost vynecháváme.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 44 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

V kritickém bodě platí

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0, \quad [\text{kritický bod}]. \quad (2.5)$$

*Symbolika* : Vztahy (2.5) je třeba chápat takto:  $p = f(T, V_m)$  se derivuje podle  $V_m$  při pevném  $T$ . Text v hranatých závorkách specifikuje podmínky platnosti rovnic. Zde rovnice platí v kritickém bodě.

Na obrázku 2.1 je kritický bod vyznačen v diagramu tlak - molární objem.

### 2.1.5. Redukované veličiny

Definice

$$\text{redukována teplota} \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad (2.6)$$

$$\text{redukový tlak} \quad p_r = \frac{p}{p_c}, \quad (2.7)$$

$$\text{redukový objem} \quad V_r = \frac{V_m p_c}{R T_c}. \quad (2.8)$$

Jednotka: bezrozměrné veličiny.

#### Poznámka:

Povšimněte si odlišné definice redukovaného objemu (definice (2.8) se používá v generalizovaném diagramu kompresibilitních faktorů).

### 2.1.6. Koeficient izobarické roztažnosti

Definice

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln V_m}{\partial T}\right)_p. \quad (2.9)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 45 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Hlavní jednotka:  $\text{K}^{-1}$ .

**Příklad:**

Ze stavové rovnice ideálního plynu (2.15) odvoďte vztah pro koeficient izobarické roztažnosti.

**Řešení:** Z (2.15) plyne  $V_m = RT/p$  a

$$\alpha = \frac{p}{RT} \frac{R}{p} = \frac{1}{T}.$$

## 2.1.7. Koeficient izotermické stlačitelnosti

Definice

$$\beta = -\frac{1}{V_m} \left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial \ln V_m}{\partial p} \right)_T. \quad (2.10)$$

Hlavní jednotka:  $\text{Pa}^{-1}$ .

**Příklad:**

Ze stavové rovnice ideálního plynu (2.15) odvoďte vztah pro koeficient izotermické stlačitelnosti.

**Řešení:** Z (2.15) plyne  $V_m = RT/p$  a

$$\beta = -\frac{p}{RT} \left( -\frac{RT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 46 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 2.1.8. Parciální tlak

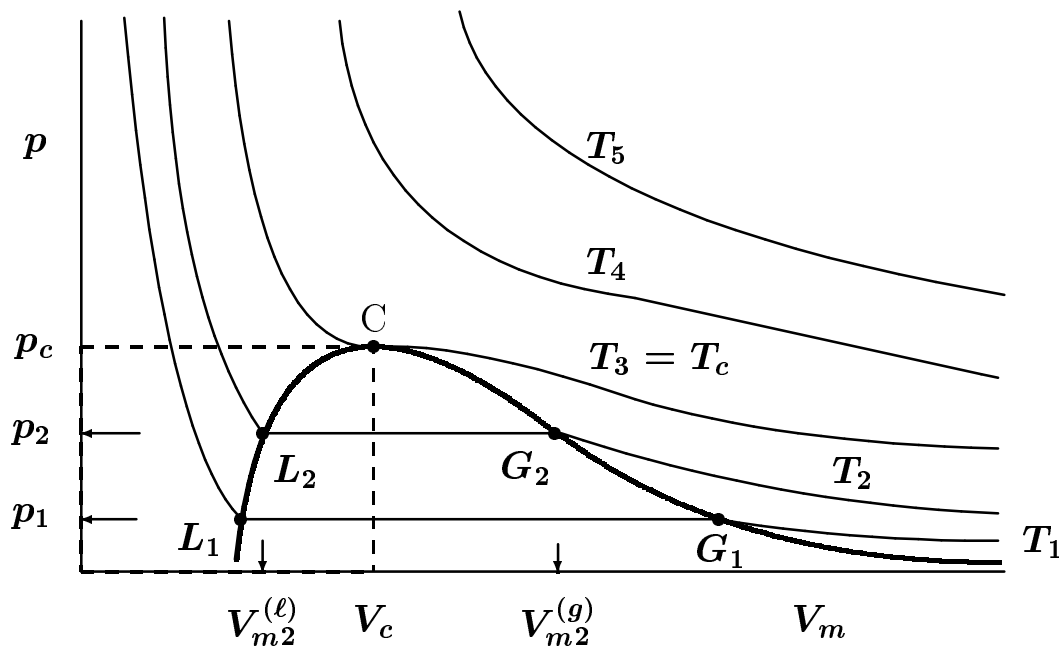
Parciální tlak  $p_i$  složky  $i$  ve směsi plynů je definován vztahem

$$p_i = x_i p, \quad (2.11)$$

kde  $x_i$  je molární zlomek složky  $i$  a  $p$  tlak směsi plynů.

Hlavní jednotka: Pa.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 47 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)



Obr. 2.1: Závislost tlaku na molárním objemu při pevné teplotě. Křivky označené  $T_1$  až  $T_5$  jsou izotermy. Izotermy  $T_4$  a  $T_5$  jsou nadkritické, leží celé v oblasti plynu. Izoterma  $T_3$  je kritická, bod  $C$  je kritický bod,  $p_c$  je kritický tlak,  $V_c$  je kritický objem. Kritický bod  $C$  je inflexním bodem izotermy  $T_3 \equiv T_c$ . Kromě toho je tečna k izotermě procházející bodem  $C$  rovnoběžná s osou  $V_m$ . Izotermy  $T_1$  a  $T_2$  jsou podkritické, každá se skládá z části ležící v plynu a části ležící v kapalině. Křivka  $L_1L_2CG_1G_2$  odděluje plynnou a kapalnou oblast. Body  $G_1$  a  $G_2$  označují nasycenou páru při teplotách  $T_1$  a  $T_2$  a jim odpovídajících tlacích  $p_1$  a  $p_2$ . Body  $L_1$  a  $L_2$  označují nasycenou kapalinu při stejných teplotách a tlacích.



## 2.2. Stavové rovnice

### 2.2.1. Obecná stavová rovnice

Stavovou rovnicí se nazývá relace mezi teplotou, tlakem, objemem a látkovým množstvím v analytickém tvaru, tj.

$$f(p, V, T, n) = 0. \quad (2.12)$$

Vzhledem k tomu, že objem je extenzivní veličina (viz **1.3.1**), můžeme psát stavovou rovnici jako vztah mezi třemi proměnnými

$$\phi(p, V_m, T) = 0. \quad (2.13)$$

Stavové rovnice se obvykle zapisují ve tvaru

$$p = f(T, V_m) \quad \text{nebo} \quad z = f(T, V_m) \quad \text{nebo} \quad z = f(T, p). \quad (2.14)$$

### 2.2.2. Stavová rovnice ideálního plynu

$$p = nRT/V \quad \text{nebo} \quad p = RT/V_m \quad \text{nebo} \quad z = 1. \quad (2.15)$$

#### Poznámka:

Použijeme-li pro  $p, V, T, n$  jiné jednotky než základní, může mít plynová konstanta  $R$  jinou hodnotu než  $8,314 \text{ J/(K mol)}$ .

Následující zákony, historicky předcházející stavovou rovnici ideálního plynu, jsou důsledky vztahu (2.15)

a) **Boyleův zákon** - při konstantní teplotě a konstantním látkovém množství platí

$$pV = \text{konst.}, \quad [T, n]. \quad (2.16)$$

b) **Gay-Lussacův zákon** - při konstantním tlaku a konstantním látkovém množství je objem systému přímo úměrný absolutní teplotě

$$V = \text{konst.} T, \quad [p, n]. \quad (2.17)$$

c) **Avogadrův zákon** - molární objemy různých plynů při téže teplotě a tlaku mají stejné hodnoty.

$$V_m = \text{konst.}, \quad [p, T]. \quad (2.18)$$

Symbolika : Symbolem  $[X, Y, \dots]$  rozumíme, že rovnice platí při konstantních  $X, Y, \dots$

### 2.2.3. Viriální rozvoj

Viriální rozvoj je stavová rovnice, ve které je kompresibilitní faktor vyjádřen ve tvaru řady v mocninách  $1/V_m$ , respektive v mocninách  $c$

$$\begin{aligned} z &= 1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + \dots \\ &= 1 + B(T)c + C(T)c^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.19)$$

Veličiny  $B, C, \dots$  se nazývají **virální koeficienty**;  $B$  je druhý virální koeficient,  $C$  třetí virální koeficient, atd.

Symbolika : Zápisem  $B(T), C(T)$  označujeme, že virální koeficienty jsou u čisté látky jen funkcemi teploty (u směsi závisejí také na složení).

### 2.2.4. Boyleova teplota

Teplota, při které je druhý virální koeficient nulový,  $B = 0$ , se nazývá **Boyleova teplota**,  $T_B$ . Aproximace  $z = 1$  (stavová rovnice ideálního plynu) je při ní a v jejím okolí splněna s velkou přesností i při poměrně vysokých tlacích. Při teplotách  $T < T_B$  je  $B < 0$ , při  $T > T_B$  je  $B > 0$ .

#### Příklad:

Jestliže pro závislost druhého virálního koeficientu na teplotě platí  $B = a - b/T$ , kde  $a, b$  jsou konstanty, určete Boyleovu teplotu.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 50 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Z rovnice  $B = 0$  dostaneme

$$T_B = b/a.$$

### 2.2.5. Tlakový viriální rozvoj

Tlakový viriální rozvoj je stavová rovnice, ve které je kompresibilitní faktor vyjádřen ve tvaru řady v mocninách  $p$

$$z = 1 + \frac{p}{RT} [B'(T) + C'(T)p + \dots] . \quad (2.20)$$

Veličiny  $B', C', \dots$  se nazývají tlakové viriální koeficienty a jsou funkcemi teploty. Mezi viriálními koeficienty a tlakovými viriálními koeficienty platí relace

$$B' = B, \quad (2.21)$$

$$C' = (C - B^2)/(RT), \quad (2.22)$$

...

#### Příklad:

Druhý viriální koeficient amoniaku při teplotě 298,15 K je roven  $-261 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Určete molární objem a kompresibilitní faktor amoniaku při této teplotě a při tlaku 0,5 MPa. Předpokládejte, že za dané teploty a tlaku jsou členy s vyššími viriálními koeficienty v rovnici (2.20) zanedbatelné.

**Řešení:** Podle zadání přejde rovnice (2.20) na

$$z = 1 + B' \frac{p}{RT} .$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 51 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Po dosazení zadaných čísel (podle (2.21) je  $B'$  rovno druhému viriálnímu koeficientu) dostaneme

$$z = 1 - 261 \cdot 10^{-6} \frac{0,5 \cdot 10^6}{8,314 \cdot 298,15} = 0,9473.$$

Molární objem amoniaku určíme pomocí rovnic (2.1) a (2.4)

$$V_m = \frac{zRT}{p} = \frac{0,9473 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{0,5 \cdot 10^6} = 4,6966 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

## 2.2.6. Van der Waalsova stavová rovnice

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \\ z &= \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

$a$  a  $b$  jsou konstanty stavové rovnice, jejichž hodnoty závisejí na druhu plynu. Lze je získat z experimentálních dat o stavovém chování nebo odhadnout z kritických veličin látek pomocí vztahů

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{p_c}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}, \quad (2.24)$$

plynoucích z rovnic (2.5) a (2.23).

Pro druhý viriální koeficient dostaneme z van der Waalsovy rovnice relaci

$$B = b - \frac{a}{RT} = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c} \left( 1 - \frac{27}{8} \frac{T_c}{T} \right). \quad (2.25)$$

Pro Boyleovu teplotu dostaneme z van der Waalsovy stavové rovnice relaci

$$T_B = \frac{a}{Rb} = \frac{27}{8} T_c = 3,375 T_c. \quad (2.26)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 52 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

U látky, jejíž kritická teplota je 800 K a kritický tlak 8,314 MPa máme pomocí van der Waalsovy stavové rovnice vypočítat tlak a kompresibilitní faktor při teplotě 1000 K a molárním objemu  $1100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**Řešení:** Ze zadaných kritických veličin nejprve odhadneme konstanty  $a, b$  pomocí rovnic (2.24)

$$a = \frac{27}{64} \frac{(8,314 \cdot 800)^2}{8,314 \cdot 10^6} = 2,2448 \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ Pa}, \quad b = \frac{8,314 \cdot 800}{8 \cdot 8,314 \cdot 10^6} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Tlak vypočteme z první z rovnic (2.23)

$$p = \frac{8,314 \cdot 800}{1,1 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}} - \frac{2,2448}{(1,1 \cdot 10^{-3})^2} = 6,4588 \cdot 10^6 \text{ Pa}.$$

Kompresibilitní faktor můžeme vypočítat z druhé z rovnic (2.23) nebo z definiční rovnice (2.4). Výsledek je  $z = 0,8545$ .

## 2.2.7. Redlichova-Kwongova stavová rovnice

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{T^{1/2}V(V + nb)} = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2}V_m(V_m + b)}, \\ z &= \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RT^{3/2}(V_m + b)}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

$a$  a  $b$  jsou konstanty stavové rovnice. Jejich hodnoty jsou pro každou látku jiné. Lze je získat z experimentálních dat o stavovém chování nebo odhadnout z kritických veličin

látek pomocí vztahů

$$a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c} = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c}, \quad (2.28)$$

$$b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \frac{R T_c}{p_c} = 0,08664 \frac{R T_c}{p_c}, \quad (2.29)$$

plynoucích z rovnic (2.5) a (2.27).

#### Poznámka:

Konstanty Redlichovy-Kwongovy stavové rovnice nejsou totožné se stejně značenými konstantami van der Waalovy rovnice.

Pro druhý viriální koeficient dostaneme z Redlichovy-Kwongovy rovnice

$$B = 0,08664 \frac{R T_c}{p_c} \left[ 1 - 4,93398 \left( \frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \right]. \quad (2.30)$$

Pro Boyleovu teplotu z Redlichovy-Kwongovy rovnice plyne

$$T_B = 2,898 T_c. \quad (2.31)$$

### 2.2.8. Stavová rovnice Benedictova, Webbova a Rubinova

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V_m} + \frac{RTB}{V_m^2} + \frac{RTC}{V_m^3} + \frac{a\alpha}{V_m^6} + \frac{c(1 + \gamma/V_m^2)}{T^2 V_m^3} \exp(-\gamma/V_m^2), \\ z &= 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{a\alpha}{V_m^5} + \frac{c(1 + \gamma/V_m^2)}{RT^3 V_m^2} \exp(-\gamma/V_m^2), \end{aligned} \quad (2.32)$$

kde

$$B = B_0 - A_0/(RT) - C_0/(RT^3), \quad C = b - a/(RT).$$

Rovnice obsahuje osm nastavitelných konstant  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha, \gamma$ . Získávají se z experimentálních dat o stavovém chování.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 54 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 2.2.9. Teorém korespondujících stavů

Teorém korespondujících stavů je tvrzení, že kompresibilitní faktor je na látce nezávislou funkcí redukovaných veličin  $T_r, p_r$  nebo  $T_r$  a  $V_r$

$$z = f(T_r, p_r) \quad \text{nebo} \quad z = f(T_r, V_r). \quad (2.33)$$

Na základě experimentálních dat o stavovém chování plynů byl vytvořen diagram závislosti kompresibilitního faktoru na redukovaných proměnných, dovolující pohodlný a generalizovaný (tj. nezávislý na látce) odhad stavového chování. Teorém korespondujících stavů můžeme také aplikovat tak, že hledaný kompresibilitní faktor  $z_A$  látky  $A$  určíme pomocí kompresibilitního faktoru  $z_R$  referenční látky  $R$ , jejíž stavové chování známe

$$z_A(T_r, p_r) = z_R(T_r, p_r).$$

Kompresibilitní faktor referenční látky se pro dané  $T_r$  a  $p_r$  nejčastěji vypočte z některé ze stavových rovnic. Výsledky uvedeného postupu jsou tím lepší, čím je referenční látka podobnější látce zkoumané.

#### Příklad:

Při teplotě 523,15 K a tlaku 13,25 MPa je kompresibilitní faktor butanu roven  $z = 0,6093$ . Při jaké teplotě a tlaku má butadien stejný kompresibilitní faktor? Data: kritické veličiny butanu jsou  $T_c = 425,14$  K,  $p_c = 3,784$  MPa, kritické veličiny butadienu  $T_c = 425,0$  K,  $p_c = 4,33$  MPa.

**Řešení:** Redukované veličiny butanu vypočteme z rovnic (2.6) a (2.7)

$$T_r = \frac{523,15}{425,14} = 1,2305, \quad p_r = \frac{13,25}{3,748} = 3,5016.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 55 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Redukované veličiny butadienu jsou při stejném kompresibilitním faktoru stejné. Teplota a tlak, při kterých je kompresibilitní faktor butadienu roven 0,6093 jsou

$$T = T_r T_c = 1,2305 \cdot 425,0 = 522,9 \text{ K}, \quad p = p_r p_c = 3,5016 \cdot 4,33 = 15,162 \text{ MPa}.$$

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



Strana **56** z **519**

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

## 2.2.10. Použití stavových rovnic

- *Stavová rovnice ideálního plynu (2.15)* - používá se běžně pro plyny za nízkých redukovaných tlaků a vysokých redukovaných teplot. Jejimi výhodami jsou jednoduchost a univerzálnost (není třeba znát žádné konstanty charakterizující látku). Přesnost rovnice závisí na druhu látky, teplotě a tlaku. Například pro plyny při normálním bodu varu (tlak 101 kPa) je chyba v určení objemu asi 5%.
- *Viriální rozvoj (2.19)* - je teoreticky podloženou stavovou rovnicí v tom smyslu, že jsou známy přesné vztahy mezi viriálními koeficienty a mezimolekulárními silami. V praxi se používá tak, že se viriální koeficienty nahrazují empirickými vztahy (obvykle polynomy v  $1/T$ ). Při velkém počtu konstant dokáže dobře popsat chování plynu i kapaliny.
- *Tlakový viriální rozvoj (2.20)* - obvykle se používá pouze s druhým viriálním koeficientem. V takovém případě je oblast použití stejná jako u stavové rovnice ideálního plynu, výsledky jsou však přesnější.
- *Van der Waalova stavová rovnice (2.23)* - její význam je historický, v praxi se obvykle nepoužívá. Pro svou jednoduchost nachází uplatnění při výuce.
- *Redlichova - Kwongova stavová rovnice (2.27)* - jedna z nejpoužívanějších stavových rovnic pro plyn. V současné praxi nacházejí uplatnění některé její modifikace.



- *Stavová rovnice Benedictova, Webbova a Rubinova (2.32)* - jedna z nejlepších stavových rovnic pro plynnou oblast. V oblasti kapaliny je málo přesná a je zde nahrazována svými modifikacemi s větším počtem konstant (20 i více).
- *Teorém korespondujících stavů (2.33)* - zde uvedený dvouparametrový teorém (dva parametry jsou  $T_c$  a  $p_c$ ) dovoluje odhad stavového chování s chybou asi 5%.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 57 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 2.3. Stavové chování kapalin a pevných látek

Stavové chování kapalin je výše uvedenými stavovými rovnicemi popsáno jen s malou přesností. K popisu chování tekutin v široké oblasti teplot a tlaků se používají stavové rovnice s velkým počtem konstant (20 a více). Zajímá-li nás jen kapalina při nepříliš vysokých tlacích, je jednodušší použít následující postupy.

### 2.3.1. Stavové chování pomocí koeficientů izobarické roztažnosti a izotermické stlačitelnosti

Pro nepříliš velké teplotní či tlakové rozdíly je možno u kapalin a pevných látek tyto koeficienty považovat za konstantní a integrací definičních rovnic (2.9) a (2.10) dostat

$$\ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} = \alpha(T_2 - T_1), \quad (2.34)$$

$$\ln \frac{V_{m,1}}{V_{m,2}} = \beta(p_2 - p_1). \quad (2.35)$$

#### Příklad:

Při teplotě 20 °C a tlaku 101 325 Pa je molární objem kapalného heptanu roven  $V_m = 146,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  a jeho koeficient izotermické stlačitelnosti  $\beta = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ . Určete molární objem heptanu při téže teplotě a tlaku 2 MPa.

**Řešení:** Dosazením do (2.35) získáme

$$V_{m,2} = 146,6 \exp[-1,4 \cdot 10^{-9}(2 \cdot 10^6 - 101325)] = 146,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

### 2.3.2. Rackettova stavová rovnice

$$V_m^{(\ell)} = V_c z_c^{(1-T/T_c)^{2/7}} \quad [\text{nasyčená kapalina}] \quad (2.36)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 58 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $z_c$  je kompresibilitní faktor v kritickém bodě.

Symbolika : Horním indexem ( $\ell$ ) značíme kapalnou fázi.

#### Poznámka:

Tato rovnice je vhodná pro odhad závislosti molárního objemu nasycené kapaliny na teplotě. Nasycená kapalina je kapalina, která je za dané teploty v rovnováze se svou parou (tj. při varu, blíže viz **7.1.4**). Tlak nasycené kapaliny (viz **7.1.7**) je nejmenší tlak, při kterém může být látka za dané teploty v kapalném (rovnovážném) stavu. Chceme-li znát molární objem kapaliny při vyšším tlaku než je tlak nasycené kapaliny, můžeme použít k přepočtu koeficient izotermické stlačitelnosti  $\beta$ , (viz **(2.35)**).

#### Příklad:

Pomocí Rackettovy rovnice odhadněte molární objem a hustotu kapalného methanu při varu za teploty 150 K. Data:  $T_c = 190,55$  K,  $p_c = 4,604$  MPa,  $V_c = 99$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. Dosazením do **(2.36)** dostaneme

$$V_m^{(\ell)} = 99 \cdot 10^{-6} \left( \frac{4,604 \cdot 10^6 \cdot 99 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 190,55} \right)^{(1-150/190,55)^{2/7}} = 44,45 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Hustotu vypočteme z **(2.3)** a **(2.1)**

$$\rho = \frac{M}{V_m} = \frac{16 \cdot 10^{-3}}{44,45 \cdot 10^{-6}} = 360 \text{ kg/m}^3.$$

### 2.3.3. Pevné látky

Objem pevné látky závisí na teplotě a tlaku málo. Tyto závislosti se obvykle ignorují nebo se k přepočtům objemu používají rovnice **(2.34)** a **(2.35)**.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 59 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 2.4. Stavové chování směsí

Stavové chování plynných směsí můžeme odhadovat ze znalostí stavového chování čistých složek pomocí následujících metod.

### 2.4.1. Daltonův zákon

Podle Daltonova zákona je tlak  $k$ -složkové směsi při teplotě  $T$ , objemu  $V$  a látkovém

množství  $n = \sum_{i=1}^k n_i$  roven součtu tlaků čistých složek

$$p(T, V, n) = \sum_{i=1}^k p(T, V, n_i) = p(T, V, n_1) + p(T, V, n_2) + \cdots + p(T, V, n_k), \quad (2.37)$$

kde  $p(T, V, n_i)$  je tlak  $n_i$  molů čisté látky  $i$  při teplotě  $T$  a objemu  $V$ .

Pro ideální plyn platí Daltonův zákon přesně. Tlak čisté látky je roven parciálnímu tlaku  $p_i$  složky  $i$  ve směsi.

$$p(T, V, n_i) = p_i \equiv px_i \quad (2.38)$$

Pro reálné plyny platí Daltonův zákon jen přibližně.

#### Příklad:

Tlak v autoklávu (systému o pevném objemu) obsahujícím 2 moly látky A je při určité teplotě roven 2,55 MPa. Tlak ve stejném autoklávu obsahujícím 3 moly látky B je při stejné teplotě 4,05 MPa. Odhadněte pomocí Daltonova zákona tlak ve stejném autoklávu obsahujícím směs tvořenou 2 moly A a 3 moly B.

**Řešení:** Ze zadání plyne, že  $p(T, V, n_A) = 2,55$  MPa a  $p(T, V, n_B) = 4,05$ , kde  $V$  je objem autoklávu a  $T$  uvažovaná teplota. Z rovnice (2.38) plyne pro tlak směsi

$$p = 2,55 + 4,05 = 6,60 \text{ MPa}.$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 60 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 2.4.2. Amagatův zákon

Podle Amagatova zákona platí pro objem  $V$ , molární objem  $V_m$  a kompresibilitní faktor  $z$  směsi

$$V = \sum_{j=1}^k V_j^{\bullet}, \quad V_m = \sum_{j=1}^k x_j V_{m,j}^{\bullet}, \quad z = \sum_{j=1}^k x_j z_j^{\bullet}, \quad (2.39)$$

kde  $V_j^{\bullet} = V_j^{\bullet}(T, p, n_j)$  je objem,  $V_{m,j}^{\bullet} = V_{m,j}^{\bullet}(T, p)$  je molární objem a  $z_j^{\bullet} = z_j^{\bullet}(T, p)$  je kompresibilitní faktor čisté látky  $j$  za stejné teploty a tlaku jaké má směs a ve stejném skupenském stavu jako je směs.

Pokud se čisté plyny řídí stavovou rovnicí ideálního plynu, platí

$$V_i^{\bullet} = V x_i, \quad (2.40)$$

kde  $V$  je objem směsi a  $x_i$  je molární zlomek látky  $i$  ve směsi.

### Příklad:

Při teplotě  $25^{\circ}\text{C}$  a tlaku  $101\,325\text{ Pa}$  je molární objem vody  $18,07\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$  a molární objem methanolu  $40,73\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ . Z Amagatova zákona odhadněte molární objem směsi, která obsahuje 2 moly vody a 5 molů methanolu při stejné teplotě a tlaku.

**Řešení:** Molární zlomky složek ve směsi jsou

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2}{2+5} = \frac{2}{7} \quad x_{\text{methanol}} = \frac{5}{7}.$$

K odhadu molárního objemu směsi použijeme prostřední z rovnic (2.39)

$$V_m = \frac{2}{7} 18,07 + \frac{5}{7} 40,73 = 34,26\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀

▶▶

◀

▶

Strana 61 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 2.4.3. Ideální směs

Směs, která se řídí Amagatovým zákonem za všech teplot a tlaků, je definována jako **ideální směs**. Používá se často jako standardní stav, vůči kterému se počítají termodynamické veličiny skutečných směsí (viz **6.1**).

#### Poznámka:

Amagatův zákon lze aplikovat nejen na plynou, ale i na kapalnou směs a na směs v pevném stavu.

### 2.4.4. Pseudokritické veličiny

Teorém korespondujících stavů **2.2.9** můžeme použít i pro směsi, nahradíme-li kritické veličiny veličinami **pseudokritickými**. Pseudokritické veličiny směsi se určují z kritických veličin složek směsi. Nejjednodušší vztahy navrhl Kay, podle něhož platí

$$T'_c = \sum_{j=1}^k x_j T_{c,j}, \quad p'_c = \sum_{j=1}^k x_j p_{c,j}, \quad V'_c = \sum_{j=1}^k x_j R T_{c,j} / p_{c,j}. \quad (2.41)$$

#### Příklad:

Kritická teplota a tlak látky A jsou  $T_c = 400$  K,  $p_c = 4$  MPa, látky B  $T_c = 200$  K,  $p_c = 6$  MPa. Vypočítejte pseudokritickou teplotu, pseudokritický tlak a pseudokritický objem směsi, která obsahuje 40 mol.% látky A.

**Řešení:** Dosadíme do rovnic (2.41), kde molární zlomek látky A bude 0,4 a látky B bude 0,6

$$T'_c = 0,4 \cdot 400 + 0,6 \cdot 200 = 280 \text{ K}, \quad p'_c = 0,4 \cdot 4 + 0,6 \cdot 6 = 5,2 \text{ MPa},$$

$$V'_c = 0,4 \frac{8,314 \cdot 400}{4} + 0,6 \frac{8,314 \cdot 200}{2} = 498,84 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **62** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 2.4.5. Stavové rovnice směsí

Stavové chování směsí lze popsat stejnými stavovými rovnicemi, jako stavové chování čistých tekutin. Konstanty v rovnicích pak závisejí na složení. Obvykle se odhadují pomocí konstant čistých látek. Tento postup se nazývá **metodou kombinace konstant**.

Pro konstanty  $a$  a  $b$  ve van der Waalsově (2.23) a v Redlichově-Kwongově (2.27) rovnici se používají tyto odhady

$$a = \left( \sum_{j=1}^k x_j a_j^{1/2} \right)^2, \quad b = \sum_{j=1}^k x_j b_j, \quad (2.42)$$

kde  $a_j$  a  $b_j$  jsou příslušné konstanty čistých látek.

#### Příklad:

Nechť jsou konstanty van der Waalsovy rovnice pro čistou látku A rovny  $a_A = 0,36 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b_A = 40,10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  a pro látku B  $a_B = 0,64 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b_B = 70,10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Určete konstanty rovnice pro ekvimolární směs látek A a B.

**Řešení:** Ekvimolární je směs, která obsahuje stejné látkové množství A a B. Molární zlomky směsi jsou proto  $x_A = \frac{1}{2}$ ,  $x_B = \frac{1}{2}$ . Konstanty směsi určíme z rovnice (2.42)

$$a = \left( \frac{1}{2} \sqrt{0,36} + \frac{1}{2} \sqrt{0,64} \right)^2 = 0,49 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2},$$
$$b = \frac{1}{2} 40,10 + \frac{1}{2} 70,10 = 55,10 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 63 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

### 2.4.6. Kapaln  a pevn  směsi

Jejich objem či hustotu lze pom rn  snadno a s relativn  dobrou přesností (s chybou kolem 1%) odhadnout podle Amagatova zákona (2.39).

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 64 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zav r t](#)[Konec](#)



## Kapitola 3

# Základy termodynamiky

*J. H. van't Hoff*

(1852-1911)



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 65 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 3.1. Základní postuláty

Termodynamika je vědní obor založený na 6-ti postulátech, jež vznikly zobecněním pozorovaných a experimentálních faktů. Prvním je postulát o přechodu systému do rovnovážného stavu, viz **1.4.2**. Druhým postulátem je tvrzení, že vnitřní energie systému je extenzivní veličinou. Další čtyři postuláty se z historických důvodů nazývají větami termodynamickými.

### 3.1.1. 0. věta termodynamická

Jestliže jsou dva systémy v tepelné rovnováze, tj. nedochází při tepelném kontaktu mezi systémy k toku tepla z jednoho systému do druhého, mají oba systémy stejnou teplotu. Má-li systém *A* stejnou teplotu jako systém *B* a systém *B* stejnou teplotu jako systém *C*, pak také systém *A* má stejnou teplotu jako systém *C*.

#### Poznámka:

Nultá věta termodynamická se někdy nazývá postulátem o existenci teploty jako termodynamické veličiny. Dovoluje nám zjistit, zda dva systémy, které nejsou v tepelném kontaktu, mají stejné teploty.

#### Příklad:

Mějme dva spolužáky, z nichž jednoho budeme nazývat systémem *A* a druhého systémem *C*. Zjistěte, mají-li stejné teploty, aniž byste je uvedli do tepelného kontaktu.

**Řešení:** Jako systém *B* použijeme teploměr. Žáka *A* i *C* uvedeme postupně do tepelného kontaktu s teploměrem a porovnáme odečtené hodnoty.

### 3.1.2. I. věta termodynamická

Existuje stavová funkce zvaná **vnitřní energie** *U*, pro jejíž totální diferenciál *dU* platí

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (3.1)$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 66 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

kde symboly  $dQ$  a  $dW$  nejsou totální diferenciály, ale představují infinitesimálně malé hodnoty tepla  $Q$  a práce  $W$  dodané do systému.

Hlavní jednotka: J.

**Poznámka:**

Rovnice (3.1) neplatí pro otevřené systémy. Rozšířením I. věty termodynamické na tyto systémy se zabýváme v 6.4.1.

Integrační tvar rovnice (3.1) je

$$U = Q + W + konst.. \quad (3.2)$$

Integrační konstantu ani hodnotu  $U$  v daném termodynamickém stavu nelze žádným experimentálním způsobem získat. Experimentálně dostupné jsou jen změny vnitřní energie  $\Delta U$  při přechodu systému z jednoho stavu do druhého (viz 3.2.8)

$$\Delta U = Q + W. \quad (3.3)$$

**Příklad:**

Uzavřený systém vykonal práci 400 J a byla mu dodána energie 1000 J ve formě tepla. Jak se změnila vnitřní energie systému?

**Řešení:** Jestliže systém vykonal práci, je podle uzance 1.2 práce  $W = -400$  J. Změna vnitřní energie je

$$\Delta U = Q + W = 1000 + (-400) = 600 \text{ J.}$$

Vyměňuje-li při termodynamickém ději systém s okolím pouze vratnou objemovou práci (viz 4.1.1), platí

$$dU = dQ - p dV. \quad (3.4)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 67 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Je-li tento děj izochorický, je  $dV = 0$ . Změna vnitřní energie systému je pak rovna teplu vyměněnému mezi systémem a okolím

$$\Delta U = Q, \quad [V]. \quad (3.5)$$

Z I. věty termodynamické plyne, že nelze sestrojít **perpetuum mobile prvního druhu** - hypotetický stroj konající cyklicky práci a nepřijímající přitom z okolí energii. Důkaz tohoto fundamentálního tvrzení je prostý: Protože I. věta termodynamická postulují, že vnitřní energie je stavovou funkcí, platí při cyklickém ději

$$\oint dU = 0.$$

Nevyměňuje-li systém s okolím teplo ( $dQ = 0$ ), dostáváme z rovnice (3.1)

$$W = \oint dW = 0.$$

Vykonaná práce je tedy nulová.

*Symbolika* : Symbolem  $\oint$  značíme integrál po uzavřené křivce (počáteční a koncový bod splývají).

### 3.1.3. II. věta termodynamická

Existuje stavová funkce zvaná **entropie**  $S$ , pro jejíž totální diferenciál platí

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad [\text{vratný děj}], \quad (3.6)$$

$$dS > \frac{dQ}{T}, \quad [\text{nevratný děj}]. \quad (3.7)$$

Hlavní jednotka:  $\text{J K}^{-1}$

Entropie je rovnicí (3.6) určena až na integrační konstantu. Z II. věty lze počítat jen změny entropie při vratných dějích, nikoliv hodnoty v daných stavech.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 68 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Z II. věty termodynamické plyne, že nelze sestrojít **perpetuum mobile II. druhu** - hypotetický, cyklicky pracující stroj, který odebírá z okolí teplo a přeměňuje je beze ztrát na práci.

#### Příklad:

Dokažte, že při nevratných dějích v adiabaticky izolovaném systému entropie roste.

**Důkaz:** Z podmínky adiabatčnosti plyne  $dQ = 0$ . Dosazením za  $dQ$  do nerovnice (3.7) dostaneme  $dS > 0$ . Z toho plyne, že entropie roste.

#### Poznámka:

Entropie je mírou neuspořádanosti pohybu molekul, tvořících termodynamický systém. Čím je vyšší neuspořádanost, tím je vyšší entropie systému. Například entropie plynu je vyšší než entropie krystalu za stejné teploty a tlaku.

### 3.1.4. III. věta termodynamická

Entropie čisté látky ve své nejstabilnější krystalické formě je při teplotě 0 K nulová

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (3.8)$$

Tento postulát doplňuje II. větu termodynamickou určením přirozené referenční hodnoty entropie. Díky rovnici (3.8) lze určit hodnotu entropie v daném termodynamickém stavu systému (viz 3.2.8 a 3.5.5).

**Nedosažitelnost teploty 0 K.** Důsledkem III. věty termodynamické je tvrzení, že žádným procesem nelze konečným počtem kroků dosáhnout teploty 0 K.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 69 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 3.2. Definice základních termodynamických veličin

Základními termodynamickými funkcemi definovanými v předcházejících odstavcích jsou  $T, p, V, n, U, S$ . V tomto odstavci definujeme další základní termodynamické funkce: entalpii, Helmholtzovu energii, Gibbsovu energii, tepelné kapacity a fugacitu.

### 3.2.1. Entalpie

Entalpie  $H$  je stavová funkce definovaná vztahem

$$H = U + pV. \quad (3.9)$$

Hlavní jednotka: J.

#### **Poznámka:**

Entalpie je, stejně jako vnitřní energie, určena až na aditivní konstantu.

Vyměňuje-li při termodynamickém ději systém s okolím jen teplo a vratně objemovou práci (viz 4.1.1), platí

$$dH = dQ + Vdp. \quad (3.10)$$

Je-li tento děj izobarický ( $dp = 0$ ), je změna entalpie systému rovna teplu dodanému do systému

$$\Delta H = Q, \quad [p]. \quad (3.11)$$

#### **Příklad:**

5 molů ideálního plynu bylo ohřáto z teploty  $T_1 = 300$  K na teplotu  $T_2 = 400$  K. Vnitřní energie plynu vzrostla o  $\Delta U = 800$  J. Jak se změnila entalpie?

**Řešení:** Z definiční rovnice (3.9) plyne

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV),$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 70 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

kde  $\Delta(pV) = p_2V_2 - p_1V_1$ . Pro ideální plyn je  $pV = nRT$ . Potom

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T = 800 + 5 \cdot 8,314 \cdot (400 - 300) = 4957 \text{ J}.$$

### 3.2.2. Helmholtzova energie

Helmholtzova energie  $F$  je stavová funkce definovaná vztahem

$$F = U - TS. \quad (3.12)$$

Hlavní jednotka: J.

#### Poznámka:

Helmholtzova energie je, stejně jako vnitřní energie, určena až na aditivní konstantu.

Změna Helmholtzovy energie  $\Delta F$  při vratném izotermickém ději je rovna práci dodané do systému

$$\Delta F = W, \quad [T, \text{vratný děj}]. \quad (3.13)$$

#### Příklad:

Při jistém izotermickém ději se změnila vnitřní energie o  $\Delta U$  a entropie o  $\Delta S$ . Odvoďte vztah pro změnu Helmholtzovy energie. Lze určit změnu Helmholtzovy energie při neizotermickém ději, známe-li kromě  $\Delta U$  a  $\Delta S$  ještě počáteční a konečnou teplotu?

**Řešení:** Pro izotermický děj dostaneme z (3.12)

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - T\Delta S, \quad [T].$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 71 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Pro neizotermický děj je

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - T_2 S_2 + T_1 S_1 .$$

Protože nejsou zadány hodnoty entropie v počátečním a konečném stavu,  $S_1, S_2$ , ale jen  $\Delta S = S_2 - S_1$ , nelze změnu Helmholtzovy energie určit.

### 3.2.3. Gibbsova energie

Gibbsova energie  $G$  je stavová funkce definovaná vztahem

$$G = H - TS . \quad (3.14)$$

Hlavní jednotka: J.

#### Poznámka:

Gibbsova energie je, stejně jako vnitřní energie, určena až na aditivní konstantu.

#### Příklad:

Při jistém termodynamickém ději přešel systém z výchozího stavu, určeného hodnotami objemu  $V_1$  a tlaku  $p_1$ , do konečného stavu, určeného hodnotami  $p_2$  a  $V_2$ . Změna Helmholtzovy energie byla  $\Delta F$ . Určete změnu Gibbsovy energie.

**Řešení:** Z definičních rovnic (3.9), (3.12) a (3.14) pro  $H, F$  a  $G$  dostáváme

$$G = H - TS = U + pV - TS = F + pV ,$$

z čehož plyne

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(pV) = \Delta F + p_2 V_2 - p_1 V_1 .$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 72 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

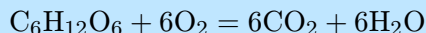


Změna Gibbsovy energie  $\Delta G$  při vratném izotermickém a izobarickém ději je rovna práci jiné než objemové,  $W_{jiná}$ , dodané do systému

$$\Delta G = W_{jiná} \equiv W - W_{obj} = W + p\Delta V, \quad [T, p, \text{vratný děj}]. \quad (3.15)$$

### Příklad:

Změna Gibbsovy energie při oxidaci 1 molu glukosy podle reakce



je  $\Delta G = -2870 \text{ kJ/mol}$ . Do jaké výšky by mohl vystoupit člověk vážící 75 kg, který si pochutnal na 1 molu (186 g) glukosy? Biologická účinnost je 25%.

**Řešení:** V našem případě je  $W_{jiná}$  rovna mechanické práci na zvednutí břemene do výšky  $h$

$$W_{jiná} = -mgh,$$

kde  $m$  je hmotnost břemene a  $g$  tíhové zrychlení. Modelujeme-li lidské tělo jako izotermický a izobarický systém, v němž běží vratné procesy a který nekoná objemovou práci, je podle vzorce (3.15)

$$\Delta G = -mgh \quad \longrightarrow \quad h = -\frac{\Delta G}{mg} = -\frac{-2870000}{75 \cdot 9,8} = 3905 \text{ m}.$$

Skutečnou výšku dostaneme vynásobením výsledku biologickou účinností:  
 $3905 \cdot 0,25 = 976 \text{ m}.$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 73 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 3.2.4. Tepelné kapacity

Tepelná kapacita  $C$  je pro daný děj definována vztahem (podrobněji viz skriptu Fyzikální chemie I)

$$C = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\text{děj}} . \quad (3.16)$$

Hlavní jednotka:  $\text{J K}^{-1}$ .

Izochorická tepelná kapacita,  $C_v$ , a izobarická tepelná kapacita,  $C_p$ , jsou definovány vztahy

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\text{izochor.děj}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V , \quad (3.17)$$

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\text{izobar.děj}} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p . \quad (3.18)$$

Pro  $C_v$  a  $C_p$  platí

$$C_v > 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0, \quad (3.19)$$

$$C_p > 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0. \quad (3.20)$$

Vztahy mezi  $C_v$  a  $C_p$  jsou uvedeny v **3.5.1.**

#### Příklad:

Entalpie argonu za pokojových teplot a tlaků se řídí vztahem

$$H = \frac{5}{2} n R T + \text{konst.},$$

kde  $n$  je látkové množství. Určete tepelnou kapacitu za konstantního tlaku.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 74 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Z definice (3.18) dostáváme

$$C_p = \frac{5}{2}nR.$$

### Příklad:

Na izochorické ohřátí látky z  $T_1 = 300$  K na  $T_2 = 305$  K bylo do systému dodáno teplo  $Q = 100$  J. Odhadněte hodnotu  $C_v$ . Lze z uvedených dat odhadnout i  $C_p$ , víme-li, že látkou je ideální plyn?

**Řešení:** Derivaci funkce můžeme aproximovat podílem diferencí. Z definice (3.17) tedy dostaneme

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \approx \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Ze zadání a rovnice (3.5) plyne, že změna vnitřní energie  $\Delta U$  je rovna dodanému teplu. Potom

$$C_v \approx \frac{100}{305 - 300} = 20 \text{ J K}^{-1}.$$

Pro ideální plynu platí

$$H \equiv U + pV = U + nRT \quad \longrightarrow \quad \Delta H = \Delta U + nR\Delta T.$$

Z definice  $C_p$  máme

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \frac{\Delta U + nR\Delta T}{\Delta T} = \frac{100 + n \cdot 8,314 \cdot (305 - 300)}{305 - 300}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 75 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Zde nevadí, že  $C_p$  je derivací podle teploty za konstantního tlaku a studovaný děj nebyl izobarický (u ideálního plynu závisejí tepelné kapacity jen na teplotě (viz **3.5.1**)). Hodnotu  $C_p$  však určit nemůžeme, protože neznáme látkové množství  $n$ .

### 3.2.5. Molární termodynamické funkce

Všechny výše definované termodynamické funkce jsou extenzivními veličinami (viz **1.3.1**). V chemii se nejčastěji pracuje s intenzivními, molárními veličinami, které značíme dolním indexem  $m$ . Například platí

$$U_m = U/n, \quad S_m = S/n, \quad C_{pm} = C_p/n.$$

#### Příklad:

V systému obsahujícím 5 molů dusíku proběhl termodynamický děj, při kterém vzrostla Gibbsova energie o 100 J. Jaká byla změna molární Gibbsovy energie?

**Řešení:**  $\Delta G_m = \frac{\Delta G}{n} = \frac{100}{5} = 20 \text{ J mol}^{-1}$ .

### 3.2.6. Fugacita

Fugacita je definována vztahem

$$f = p_{st} \exp \left( \frac{G_m(T, p) - G_m^o(T, p_{st})}{RT} \right), \quad (3.21)$$

kde  $p_{st}$  je zvolený standardní tlak (obvykle  $p_{st} = 101325 \text{ Pa}$ ),  $G_m(T, p)$  je molární Gibbsova energie při teplotě  $T$  a tlaku  $p$  a  $G_m^o(T, p_{st})$  je molární Gibbsova energie systému v ideálním plynném stavu při teplotě  $T$  a tlaku  $p_{st}$ .

Hlavní jednotka: Pa.

*Symbolika* : Symbolem  $X^o$  značíme termodynamické veličiny ideálního plynu za zvoleného standardního tlaku (viz také **6.1.2**).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **76** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Fugacita je užitečná termodynamická veličina při řešení fázových a chemických rovnováh.

**Poznámka:**

Pro ideální plyn je fugacita rovna tlaku (viz **3.5.8**).

### 3.2.7. Fugacitní koeficient

Podíl fugacity a tlaku se nazývá **fugacitní koeficient**  $\phi$

$$\phi = \frac{f}{p}. \quad (3.22)$$

Jednotka: Bezrozměrná veličina.

**Poznámka:**

Pro ideální plyn je  $\phi = 1$ .

**Příklad:**

Znáte-li hodnoty molární Gibbsovy energie oxidu uhličitého  $G_m(T, p) = -53183 \text{ J/mol}$  při  $T = 350 \text{ K}$  a  $p = 10 \text{ MPa}$  a  $G_m^o(T, p_{st}) = -65675,14 \text{ J/mol}$ , kde  $p_{st} = 101,325 \text{ kPa}$ , vypočtěte jeho fugacitu a fugacitní koeficient při  $350 \text{ K}$  a  $10 \text{ MPa}$ .

**Řešení:** Dosazením do definiční rovnice (**3.21**) dostáváme

$$f = 0,101325 \exp \left( \frac{-53183 - (-65675,14)}{8,314 \cdot 350} \right) = 7,415 \text{ MPa}, \quad \phi = \frac{7,415}{10} = 0,7415.$$

### 3.2.8. Absolutní a relativní termodynamické veličiny

Jestliže termodynamické veličině systému v daném stavu můžeme jednoznačně přiřadit číselnou hodnotu, říkáme, že veličina je absolutní. Jestliže můžeme přiřadit číselnou

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **77** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

hodnotu jen změně termodynamické veličiny při přechodu systému z jednoho termodynamického stavu do druhého, říkáme, že veličina je relativní.

Typickými absolutními veličinami jsou teplota, tlak, objem, látkové množství, fugacita, tepelné kapacity. Existují pro ně přirozené a universální (nezávislé na látce) referenční stavy. Takovým referenčním stavem je teplota 0 K, objem  $0 \text{ m}^3$ , tlak nebo fugacita 0 Pa. Typickými relativními veličinami jsou vnitřní energie, entalpie, Helmholtzova energie, Gibbsova energie. Pro ně neexistují žádné universální referenční stavy.

Zajímavým případem je entropie. Ta je II. větou termodynamickou určena jako relativní veličina. III. věta termodynamické ji však přeřazuje do skupiny absolutních veličin. Pro zdůraznění této skutečnosti se někdy místo entropie používá termín *absolutní entropie*.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 78 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 3.3. Některé vlastnosti totálního diferenciálu

### 3.3.1. Totální diferenciál

Uvažujme funkce  $M(x,y)$  a  $N(x,y)$  spojitě na jednoduše souvislé oblasti  $D$  (podrobněji viz skriptu Fyzikální chemie I). Nutnou a postačující podmínkou, aby diferenciální forma

$$dz = M(x,y)dx + N(x,y)dy \quad (3.23)$$

byla totálním diferenciálem funkce  $z = z(x,y)$  je rovnost derivací

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y, \quad (3.24)$$

ve všech bodech oblasti  $D$ , kde

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$$

Pro totální diferenciál funkce  $z = z(x,y)$  tedy platí

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy. \quad (3.25)$$

#### Poznámka:

Rovnice (3.24) požaduje, aby smíšené druhé parciální derivace nezávisely na pořadí derivování, tj. aby platilo

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}. \quad (3.26)$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 79 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

### Příklad:

Je diferenciální forma

$$dz = (10xy^3 + 7)dx + 15x^2y^2dy$$

totálním diferenciálem funkce  $z$ ?

**Řešení:** Porovnáním s (3.23) dostaneme

$$M = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = 10xy^3 + 7 \quad \text{a} \quad N = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = 15x^2y^2.$$

Platí

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = 30xy^2 \quad \text{a} \quad \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = 30xy^2.$$

Smíšené druhé derivace jsou stejné a funkce  $z$  má proto podle (3.24, 3.3.1) totální diferenciál.

Někdy potřebujeme znát derivaci  $x$  podle  $y$  při pevném  $z$ . Rovnice (3.25) přejde na

$$0 = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy, \quad [z] \quad (3.27)$$

a odtud dostaneme

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}. \quad (3.28)$$

Tento vzorec je totožný se vzorcem pro derivování implicitně zadané funkce  $z(x, y) = 0$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 80 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



### Příklad:

Vypočtete derivaci molárního objemu podle teploty při pevném tlaku z van der Waalsovy stavové rovnice

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}.$$

**Řešení:** Explicitní vyjádření molárního objemu z van der Waalsovy rovnice je obtížné (jedná se o algebraickou rovnici třetího stupně). Použijeme proto vztah (3.28)

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = -\frac{\frac{R}{V_m - b}}{-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}}.$$

### 3.3.2. Totální diferenciál a stavové funkce

Všechny stavové funkce ( $p, V, T, n, U, H, S, F, G, C_p, C_v, f, \dots$ ) mají totální diferenciály. Teplo a práce nejsou stavovými funkcemi a nemají totální diferenciál.

### Příklad:

Dokažte, že pro tlak ideálního plynu jako funkci teploty a objemu při pevném látkovém množství platí podmínka (3.3.1).

**Důkaz:** Tlak je podle stavové rovnice ideálního plynu (2.15)

$$p = \frac{nRT}{V}$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 81 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Pro totální diferenciál tlaku potom platí (viz 3.25)

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV = \frac{nR}{V} dT - \frac{nRT}{V^2} dV.$$

Podmínka (3.3.1) je zde splněna:

$$nR \left( \frac{\partial 1/V}{\partial V} \right)_T = -\frac{nR}{V^2} \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_V.$$

Proto je  $dp$  totálním diferenciálem a tlak stavovou funkcí. Obdobný důkaz lze provést pro tlak určený jakoukoliv stavovou rovnicí.

### Příklad:

Dosadíme-li v rovnici (3.1) za  $dQ$  výraz  $TdS$  plynoucí z (3.6), dostaneme

$$dW = dU - TdS.$$

Dokažte, že práce  $W$  není stavovou funkcí.

**Důkaz:** Porovnáním s (3.23) vidíme, že  $M = 1, N = -T, x = U$  a  $y = S$ . Potom

$$\left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial 1}{\partial S} \right)_U = 0 \neq \left( \frac{\partial N}{\partial x} \right) = \left( \frac{\partial (-T)}{\partial U} \right)_S,$$

neboť  $\left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_S$  je obecně různé od nuly. Odtud plyne, že  $dW$  není totálním diferenciálem a proto práce není stavovou funkcí.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 82 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 3.3.3. Totální diferenciál součinu a podílu dvou funkcí

Pro totální diferenciál součinu a podílu funkcí  $x$  a  $y$  platí podobná pravidla jako pro derivování

$$d(xy) = xdy + ydx, \quad d\left(\frac{x}{y}\right) = \frac{1}{y}dx - \frac{x}{y^2}dy. \quad (3.29)$$

#### Příklad:

Pro totální diferenciál součinu objemu a tlaku platí podle (3.29)

$$d(pV) = p dV + V dp.$$

### 3.3.4. Integrace totálního diferenciálu

Integrál totálního diferenciálu z bodu  $(x_1, y_1)$  do bodu  $(x_2, y_2)$  nezávisí na cestě mezi těmito body. Můžeme, například, nejprve integrovat podle  $x$  při pevném  $y_1$  a pak podle  $y$  při pevném  $x_2$

$$z(x_2, y_2) = z(x_1, y_1) + \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y=y_1} dx + \int_{y_1}^{y_2} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x=x_2} dy \quad (3.30)$$

nebo můžeme nejprve integrovat podle  $y$  při pevném  $x_1$  a pak podle  $x$  při pevném  $y_2$

$$z(x_2, y_2) = z(x_1, y_1) + \int_{y_1}^{y_2} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_{x=x_1} dy + \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y=y_2} dx \quad (3.31)$$

nebo můžeme zvolit libovolnou jinou cestu spojující body  $(x_1, y_1)$  a  $(x_2, y_2)$  v rovině  $x, y$ .

*Symbolika* : Výraz  $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y=y_1}$  označuje parciální derivaci funkce  $z = f(x, y)$  podle  $x$  za konstantního  $y$  při hodnotě  $y = y_1$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 83 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Často je třeba integrovat  $dz$  při pevné jedné nezávisle proměnné. Pro integraci od  $x_1$  do  $x_2$  při konstantním  $y$  platí

$$z(x_2, y) = z(x_1, y) + \int_{x_1}^{x_2} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx, \quad [y]. \quad (3.32)$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 84 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 3.4. Spojené formulace I. a II. věty termodynamické

V tomto odstavci (pokud nebude řečeno jinak) předpokládáme, že systém je uzavřený a homogenní, vyměňuje s okolím jen objemovou práci a všechny probíhající děje jsou vratné. Pro jednoduchost nebudeme tyto předpoklady explicitně vyznačovat.

### 3.4.1. Gibbsovy rovnice

Spojením rovnic (3.4) a (3.6) a definic (3.9), (3.12) a (3.14) termodynamických funkcí  $H, F, G$  dostáváme vztahy nazývané spojenými formulacemi I. a II. věty termodynamické nebo také Gibbsovými rovnicemi

$$dU = TdS - pdV, \quad (3.33)$$

$$dH = TdS + Vdp, \quad (3.34)$$

$$dF = -SdT - pdV, \quad (3.35)$$

$$dG = -SdT + Vdp. \quad (3.36)$$

V rovnici (3.33) je vnitřní energie funkcí proměnných  $S$  a  $V$ . Proměnné  $S$  a  $V$  budeme nazývat **přirozenými proměnnými** funkce  $U$ . Přirozenými proměnnými entalpie jsou  $S$  a  $p$ , Helmholtzovy energie  $T$  a  $V$ , Gibbsovy energie  $T$  a  $p$ .

#### Poznámka:

Rozšířením Gibbsových rovnic na otevřené systémy se zabýváme v (6.4.1).

### 3.4.2. Derivace $U, H, F$ a $G$ podle přirozených proměnných

Uvažujeme-li vnitřní energii  $U$  jako funkci  $S$  a  $V$ , je její totální diferenciál podle (3.25) roven

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \quad (3.37)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 85 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Porovnáním (3.33) a (3.37) dostáváme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (3.38)$$

Podobným způsobem dostaneme pro  $H = f(S, p)$ ,  $F = f(T, V)$ ,  $G = f(T, p)$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V, \quad (3.39)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p, \quad (3.40)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V. \quad (3.41)$$

### 3.4.3. Maxwellovy relace

Aplikací rovnosti smíšených derivací (3.3.1) na Gibbsovy rovnice (3.33) - (3.36), tj. na totální diferenciály funkcí  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$  dostaneme vztahy, zvané Maxwellovými relacemi

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad (3.42)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (3.43)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad (3.44)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad (3.45)$$

Maxwellovy relace, zejména (3.44) a (3.45), patří mezi nejdůležitější termodynamické vztahy. Nacházejí uplatnění při odvozování mnohých dalších rovnic.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 86 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 3.4.4. Totální diferenciál entropie

Totální diferenciál entropie jako funkce teploty a objemu, ( $S = f(T, V)$ ), je

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.46)$$

Při pevném objemu plyne z (3.6) a (3.17)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\text{izochor.děj}} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T}. \quad (3.47)$$

Pro derivaci entropie podle objemu platí Maxwellova relace (3.44). Rovnici (3.46) můžeme přepsat na

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV. \quad (3.48)$$

Stejným způsobem dostaneme pro entropii jako funkci teploty a tlaku

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{\text{izobarr.děj}} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (3.49)$$

a s využitím Maxwellovy relace (3.45)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (3.50)$$

### 3.4.5. Přechod od přirozených proměnných teplotě a objemu nebo tlaku

Vnitřní energii můžeme transformovat z funkce přirozených proměnných na funkci proměnných  $T, V$  pomocí rovnice (3.33), do které dosadíme za  $dS$  vztah (3.48). Dostaneme

$$dU = C_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV. \quad (3.51)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 87 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Stejným způsobem lze provést transformaci z  $H = f(S, p)$  na  $H = f(T, p)$ . Kombinací rovnic (3.34) a (3.50) dostáváme

$$dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.52)$$

Totální diferenciál funkce  $U = f(T, V)$  je podle (3.25) roven výrazu

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV. \quad (3.53)$$

Porovnáním (3.51) a (3.53) získáme

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v, \quad (3.54)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \quad (3.55)$$

#### Poznámka:

Derivace vnitřní energie podle objemu se nazývá kohezním tlakem.

Podobně dostaneme příslušné parciální derivace závislosti  $H = f(T, p)$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p, \quad (3.56)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V. \quad (3.57)$$

#### Příklad:

Dokažte, že vnitřní energie ideálního plynu je pouze funkcí teploty, tj. že při pevné teplotě nezávisí ani na objemu ani na tlaku.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 88 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



**Důkaz:** Pro ideální plyn je

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \frac{nR}{V} - p = 0.$$

Z rovnice (3.55) plyne, že  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ . Proto vnitřní energie ideálního plynu na objemu nezávisí. Abychom dokázali nezávislost vnitřní energie ideálního plynu na tlaku, zapíšeme nejprve její totální diferenciál jako funkci  $T$  a  $p$ . Spojením rovnice

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

a rovnice (3.51) dostaneme

$$dU = \left\{ C_v + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

Odtud plyne, že

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Pro ideální plyn jsme výše ukázali, že výraz v hranatých závorkách je nulový. Vnitřní energie ideálního plynu proto na tlaku nezávisí.

### 3.4.6. Podmínky termodynamické rovnováhy

Stav termodynamické rovnováhy je definován v 1.4.1. Z druhé věty termodynamické (viz rovnice 3.6 a 3.7) plyne, že při nevratných dějích entropie izolovaného systému roste

$$dS > 0, \quad [\text{izolovaný systém, nevratný děj}] \quad (3.58)$$

a ve stavu termodynamické rovnováhy má maximum

$$dS = 0, \quad [\text{izolovaný systém, vratný děj}]. \quad (3.59)$$

Odtud plynou následující podmínky termodynamické rovnováhy pro termodynamické funkce  $S, U, H, F$  a  $G$

funkce	podmínka extrému	druh extrému
entropie	$dS = 0, \quad [U, V]$	maximum
entropie	$dS = 0, \quad [H, p]$	maximum
vnitřní energie	$dU = 0, \quad [S, V]$	minimum
entalpie	$dH = 0, \quad [S, p]$	minimum
Helmholtzova energie	$dF = 0, \quad [T, V]$	minimum
Gibbsova energie	$dG = 0, \quad [T, p]$	minimum

Podmínky extrémů funkcí uvedené v tabulce se nazývají **extenzivními kritérii rovnováhy** a dají se z nich odvodit tzv. **intenzivní kritéria** (viz **7.2.1**).

#### Poznámka:

Všimněte si souvislosti rovnic v tabulce a Gibbsových rovnic (3.33) až (3.36). Například z (3.33) plyne, že při  $[S, V]$  je  $dU = 0$  a při  $[U, V]$  je  $dS = 0$ .

#### Příklad:

Zjistěte, jak se mění Helmholtzova energie při vratných a nevratných dějích za konstantního objemu a teploty.

**Řešení:** Z podmínky  $dF = 0$  při  $[T, V]$  dostáváme integrací

$$\Delta F = 0, \quad [\text{vratný děj}, T, V].$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 90 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Protože má Helmholtzova energie při  $[T, V]$  v rovnováze minimum platí, že při všech nevratných procesech probíhajících za konstantní teploty a objemu Helmholtzova energie systému klesá

$$\Delta F < 0, \quad [\text{nevratný děj}, T, V].$$

Analogické vztahy lze získat pro ostatní termodynamické funkce.

Kritéria termodynamické rovnováhy se používají při výpočtech fázových a chemických rovnováh. Závisí na podmínkách rovnováhy, které kritérium platí. Nejčastěji se studují rovnováhy při pevné teplotě a tlaku. V takovém případě se použije kritérium  $dG = 0, [T, p]$  (viz 7.1).

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 91 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 3.5. Změny termodynamických veličin

Ze tří stavových proměnných  $p, V, T$  jsou při pevném látkovém množství  $n$  jen dvě nezávislé, třetí je určena stavovou rovnicí (viz rovnice (2.12)). Termodynamické veličiny  $C_v, U, F$  se zpravidla uvažují jako funkce teploty a objemu, veličiny  $C_p, H, G$  jako funkce teploty a tlaku. Entropie se uvažuje jako funkce  $T, V$  nebo  $T, p$ . Při určování funkčních závislostí termodynamických veličin vycházíme ze znalosti stavové rovnice a závislosti tepelné kapacity ( $C_p$  nebo  $C_v$ ) na teplotě.

Dojde-li při změně stavových proměnných k fázovému přechodu (viz 7.1.3), je třeba uvažovat odpovídající změny termodynamických funkcí. Obvykle jsou při fázových přechodech experimentálně známy změny entalpií a objemů; změny ostatních termodynamických funkcí se z nich počítají.

### 3.5.1. Tepelné kapacity

#### Závislosti na teplotě

Pro teplotní závislosti tepelných kapacit plynů, kapalin a pevných látek se používá řada empirických vztahů, například

$$C_{pm}(T, p) = a + bT + cT^2, \quad [p], \quad (3.60)$$

$$C_{vm}(T, V) = a' + b'T + c'T^2, \quad [V], \quad (3.61)$$

kde konstanty  $a, b, c, a', b', c'$  jsou určeny z naměřených dat.

#### Poznámka:

Tento a podobné empirické vztahy je možné spolehlivě používat jen v teplotním intervalu, pro který byly konstanty určeny.

Pro krystalické látky v blízkosti absolutní nuly ( $T \rightarrow 0$ ), kde  $T_1 \sim 15$  K platí **Debyeův vztah**

$$C_{vm} = C_{pm} = \text{konst.} \cdot T^3. \quad (3.62)$$

## Závislost $C_p$ na tlaku

$$C_p(T, p_2) = C_p(T, p_1) - \int_{p_1}^{p_2} T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp, \quad [T]. \quad (3.63)$$

## Závislost $C_v$ na objemu

$$C_v(T, V_2) = C_v(T, V_1) + \int_{V_1}^{V_2} T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV, \quad [T]. \quad (3.64)$$

## Vztahy mezi tepelnými kapacitami

$$\begin{aligned} C_p &= C_v + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= C_v - T \frac{\left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p^2}{\left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T} = C_v - T \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m}^2}{\left( \frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T}. \end{aligned} \quad (3.65)$$

Mezi tepelnými kapacitami a koeficienty izotermické stlačitelnosti  $\beta$  (viz **2.1.7**) a izobarické roztažnosti  $\alpha$  (viz **2.1.6**) platí vztah

$$C_p = C_v + TV \frac{\alpha^2}{\beta}. \quad (3.66)$$

## Ideální plyn

Tepelné kapacity ideálního plynu jsou funkcemi pouze teploty. Relace (3.65) přecházejí na **Mayerův vztah**

$$C_{pm}^o(T) = C_{Vm}^o(T) + R. \quad (3.67)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 93 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Odvoďte vztah pro výpočet závislosti  $C_{pm}(T,p)$  na tlaku u plynu, který se řídí stavovou rovnicí

$$V_m = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT^2},$$

kde  $a, b$  jsou konstanty nezávislé na teplotě a tlaku.

**Řešení:** Ze zadané stavové rovnice určíme  $(\partial^2 V_m / \partial T^2)_p$

$$\left( \frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{6a}{RT^4}.$$

Rovnici (3.63) dělíme látkovým množstvím  $n$ , abychom dostali relaci mezi molárními veličinami, a zvolíme  $p_1 = 0$ . Dostaneme

$$C_{pm}(T,p) = C_{pm}^o(T) - \int_0^p T \left( \frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_p dp,$$

kde  $C_{pm}^o(T) = C_{pm}(T,0)$ , neboť látka za nulového tlaku se chová jako ideální plyn. Dosadíme za druhou derivaci objemu podle teploty a integrujeme

$$C_{pm}(T,p) = C_{pm}^o(T) - T \int_0^p \left( -\frac{6a}{RT^4} \right) dp = C_{pm}^o(T) + \frac{6a}{RT^3} p.$$

## 3.5.2. Vnitřní energie

Závislost na teplotě a objemu pro homogenní systém

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 94 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Integrací totálního diferenciálu (3.51) podle obecného předpisu (3.30) dostaneme

$$U(T, V) = U(T_1, V_1) + \int_{T_1}^T C_v(T, V_1) dT + \int_{V_1}^V \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV. \quad (3.68)$$

Často se objem  $V_1$  volí tak veliký, že se systém v počátečním stavu chová jako ideální plyn. V limitě  $V_1 \rightarrow \infty$  při pevném látkovém množství přejde rovnice (3.68) na

$$U(T, V) = U^o(T_1) + \int_{T_1}^T C_v^o(T) dT + \int_{\infty}^V \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV. \quad (3.69)$$

Jestliže se při termodynamickém ději nemění objem, rovnice (3.68) se zjednoduší na

$$U(T, V) = U(T_1, V) + \int_{T_1}^T C_v(T, V) dT, \quad [V]. \quad (3.70)$$

Při izotermickém ději přejde (3.68) na

$$U(T, V) = U(T, V_1) + \int_{V_1}^V \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV, \quad [T]. \quad (3.71)$$

## Ideální plyn

Parciální derivace vnitřní energie podle objemu je pro ideální plyn nulová, jak plyne z (3.55) (viz také příklad v odstavci 3.4.5). Vnitřní energie ideálního plynu je proto funkcí pouze teploty (izotermické děje jsou u ideálního plynu ději za konstantní vnitřní energie). Rovnice (3.70) je pro ideální plyn

$$U^o(T) = U^o(T_1) + \int_{T_1}^T C_v^o(T) dT. \quad (3.72)$$

## Změny při fázových přechodech

Změny vnitřní energie při krystalické přeměně, tání a varu ( $\Delta U_{\text{kr.př.}}$ ,  $\Delta U_{\text{tání}}$  a  $\Delta U_{\text{výp}}$ ) počítáme následovně

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V, \quad [T, p], \quad (3.73)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 95 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $\Delta H$  a  $\Delta V$  jsou změny entalpie a objemu při příslušném fázovém přechodu.

### Příklad:

Odvoďte vztah pro závislost vnitřní energie ideálního plynu na teplotě a látkovém množství, jestliže platí

$$C_{pm}^o = a + bT + cT^2.$$

**Řešení:** V rovnici (3.72) vezmeme v úvahu, že  $C_v^o(T) = nC_{vm}^o$ , kde  $n$  je látkové množství, a že pro ideální plyn platí Mayerův vztah (3.67). Dostaneme

$$\begin{aligned} U(T) &= U(T_1) + n \int_{T_1}^T (C_{pm}^o - R) dT = U(T_1) + n \int_{T_1}^T (a - R + bT + cT^2) dT \\ &= U(T_1) + n \left[ (a - R)(T - T_1) + \frac{b}{2}(T^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_1^3) \right]. \end{aligned}$$

### 3.5.3. Entalpie

#### Závislost na teplotě a tlaku pro homogenní systém

Integrací totálního diferenciálu (3.52) podle obecného předpisu (3.30) dostaneme

$$H(T, p) = H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^T C_p(T, p_1) dT + \int_{p_1}^p \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.74)$$

Jestliže je  $p_1 = 0$ , chová se systém v počátečním stavu jako ideální plyn a rovnice (3.74) přejde na

$$H(T, p) = H^o(T_1) + \int_{T_1}^T C_p^o(T) dT + \int_0^p \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.75)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 96 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Jestliže se při termodynamickém ději nemění tlak, rovnice (3.74) se zjednoduší na

$$H(T,p) = H(T_1,p) + \int_{T_1}^T C_p(T,p) dT, \quad [p]. \quad (3.76)$$

Při izotermickém ději přejde (3.74) na

$$H(T,p) = H(T,p_1) + \int_{p_1}^p \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad [T]. \quad (3.77)$$

### Ideální plyn

Parciální derivace entalpie podle tlaku je pro ideální plyn nulová, jak plyne z (3.57). Entalpie ideálního plynu je proto funkcí pouze teploty (izotermické děje jsou u ideálního plynu totožné s ději za konstantní entalpie). Rovnice (3.76) je pro ideální plyn

$$H^o(T) = H^o(T_1) + \int_{T_1}^T C_p^o(T) dT. \quad (3.78)$$

### Změny při fázových přechodech

Změny entalpie při fázových přechodech jsou zpravidla známy experimentálně.

#### Příklad:

Odvoďte závislost entalpie na tlaku při konstantní teplotě pro plyn řídící se tlakovým viriálním rozvojem s druhým viriálním koeficientem (viz rovnice (2.20)), tj. stavovou rovnici

$$z = 1 + \frac{B}{RT} p,$$

kde  $B = f(T)$  je druhý viriální koeficient.

**Řešení:** Použijeme rovnici (3.75), která se při konstantní teplotě zjednoduší na

$$H(T,p) = H^o(T) + \int_0^p \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 97 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Z dané stavové rovnice vyjádříme objem

$$V = \frac{n\mathbf{R}T}{p} + nB,$$

jeho derivaci podle teploty

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{n\mathbf{R}}{p} + n\frac{dB}{dT}$$

a výraz

$$V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = n\left(B - T\frac{dB}{dT}\right),$$

který dosadíme do vztahu pro tlakovou závislost entalpie a integrujeme

$$H(T,p) = H^o(T) + \int_0^p n\left(B - T\frac{dB}{dT}\right) dp = H^o(T) + n\left(B - T\frac{dB}{dT}\right)p.$$

### 3.5.4. Entropie

#### Závislost na teplotě a objemu pro homogenní systém

Integrací totálního diferenciálu (3.48) podle obecného předpisu (3.30) dostaneme

$$S(T,V) = S(T_1,V_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_v(T,V_1)}{T} dT + \int_{V_1}^V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV. \quad (3.79)$$

Často se objem  $V_1$  volí tak veliký, že se systém v počátečním stavu chová jako ideální plyn. V limitě  $V_1 \rightarrow \infty$  při pevném látkovém množství přejde rovnice (3.79) na

$$S(T,V) = S^o(T_1,V_{st}) + \int_{T_1}^T \frac{C_v^o(T)}{T} dT + n\mathbf{R} \ln \frac{V}{V_{st}} + \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{n\mathbf{R}}{V}\right] dV, \quad (3.80)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 98 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $V_{st} = nRT/p_{st}$  a  $p_{st}$  je standardní tlak.

Jestliže se při termodynamickém ději nemění objem, rovnice (3.79) se zjednoduší na

$$S(T, V) = S(T_1, V) + \int_{T_1}^T \frac{C_v(T, V)}{T} dT, \quad [V]. \quad (3.81)$$

Při izotermickém ději přejde (3.79) na

$$S(T, V) = S(T, V_1) + \int_{V_1}^V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad [T]. \quad (3.82)$$

### Závislost na teplotě a tlaku pro homogenní systém

Integrací totálního diferenciálu (3.50) podle obecného předpisu (3.30) dostaneme

$$S(T, p) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_p(T, p_1)}{T} dT - \int_{p_1}^p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp. \quad (3.83)$$

Jestliže je  $p_1 = 0$ , chová se systém v počátečním stavu jako ideální plyn a rovnice (3.83) přejde na

$$S(T, p) = S^o(T_1, p_{st}) + \int_{T_1}^T \frac{C_p^o(T)}{T} dT - nR \ln \frac{p}{p_{st}} + \int_0^p \left[ \frac{nR}{p} - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (3.84)$$

kde  $p_{st}$  je zvolený standardní tlak.

Jestliže se při termodynamickém ději nemění tlak, rovnice (3.83) se zjednoduší na

$$S(T, p) = S(T_1, p) + \int_{T_1}^T \frac{C_p(T, p)}{T} dT, \quad [p]. \quad (3.85)$$

Při izotermickém ději přejde (3.83) na

$$S(T, p) = S(T, p_1) - \int_{p_1}^p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp, \quad [T]. \quad (3.86)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 99 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Ideální plyn

Pro ideální plyn se rovnice (3.79) zjednoduší na

$$S(T, V) = S(T_1, V_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_v^o(T)}{T} dT + nR \ln \frac{V}{V_1}. \quad (3.87)$$

Rovnice (3.83) přejde na

$$S(T, p) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_p^o(T)}{T} dT - nR \ln \frac{p}{p_1}. \quad (3.88)$$

## Změny při fázových přechodech

Změny entropie při krystalické přeměně, tání a varu,  $\Delta S_{\text{kr.př.}}$ ,  $\Delta S_{\text{tání}}$  a  $\Delta S_{\text{výp.}}$ , počítáme při vratných fázových přechodech ze vztahu

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}, \quad [T, p, \text{vratný fázový přechod}], \quad (3.89)$$

kde  $\Delta H$  je změna entalpie při příslušném fázovém přechodu.

Při nevratných fázových přechodech platí nerovnice

$$\Delta S > \frac{\Delta H}{T}, \quad [T, p, \text{nevratný fázový přechod}]. \quad (3.90)$$

Změnu entropie zde počítáme pomocí postupu popsaného v 3.5.9.

### Příklad:

Odvoďte vztah pro závislost entropie plynu na teplotě, objemu a látkovém množství. Předpokládejte, že se plyn řídí van der Waalsovou stavovou rovnicí (viz 2.2.6)

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT,$$

a že závislost molární izochorické tepelné kapacity ideálního plynu na teplotě lze aproximovat vztahem

$$C_{vm}^o = A + BT.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 100 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Použijeme rovnici (3.80), kterou přepíšeme na vztah mezi molárními veličinami. Dostaneme

$$S_m(T, V_m) = S_m^o(T_1, V_{m,st}) + \int_{T_1}^T \frac{C_{vm}^o(T)}{T} dT + R \ln \frac{V_m}{V_{m,st}} + \int_{V_{m,st}}^{V_m} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} - \frac{R}{V_m} \right] dV_m.$$

Z van der Waalsovy rovnice plyne

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} = \frac{R}{V_m - b}.$$

Dosadíme za derivaci a za  $C_{vm}^o$  a integrujeme

$$\begin{aligned} S_m(T, V_m) &= S_m^o(T_1, V_{m,st}) + \int_{T_1}^T \frac{A + BT}{T} dT + R \ln \frac{V_m}{V_{m,st}} + R \int_{V_{m,st}}^{V_m} \left[ \frac{1}{V_m - b} - \frac{1}{V_m} \right] dV_m \\ &= S_m^o(T_1, V_{m,st}) + A \ln \frac{T}{T_1} + B(T - T_1) + R \ln \frac{V_m}{V_{m,st}} + R \ln \frac{V_m - b}{V_m}. \end{aligned}$$

Nakonec závislost na látkovém množství je podle 3.2.5

$$S(T, V_m, n) = n S_m(T, V_m).$$

### 3.5.5. Absolutní entropie

Rozumí se tím hodnota entropie v daném stavu  $(T, p)$  (viz 3.2.8). Počítá se tak, že se vyjde ze stavu  $(T = 0, p_{st} = 101,325 \text{ kPa})$  a sledem termodynamických dějů dojde do stavu  $(T, p)$ , přičemž se sčítají změny entropie jednotlivých dějů

$$S(T, p) = S(T_1, p_{st}) + \Delta S^{(s)} + \Delta S_{\text{tání}} + \Delta S^{(\ell)} + \Delta S_{\text{vyp}} + \Delta S^{(g)}, \quad (3.91)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 101 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $S(T_1, p_{st})$  je entropie látky při dostatečně nízké teplotě  $T_1$ , takové, že pro  $T \leq T_1$  platí Debyeův vztah (3.62)

$$S(T_1, p_{st}) = n \int_0^{T_1} \frac{\text{konst.} \cdot T^3}{T} dT = n \frac{\text{konst.} \cdot T_1^3}{3}.$$

$\Delta S^{(s)}$  je změna entropie při ohřátí látky z  $T_1$  na normální teplotu tání  $T_{\text{tání}}$ ,

$$\Delta S^{(s)} = \int_{T_1}^{T_{\text{tání}}} \frac{C_p^{(s)}(T, p_{st})}{T} dT.$$

$\Delta S_{\text{tání}}$  je změna entropie při tání

$$\Delta S_{\text{tání}} = \frac{\Delta H_{\text{tání}}}{T_{\text{tání}}}.$$

$\Delta S^{(\ell)}$  je změna entropie při ohřátí kapalné látky z normální teploty tání do normální teploty varu,

$$\Delta S^{(\ell)} = \int_{T_{\text{tání}}}^{T_{\text{var}}} \frac{C_{pm}^{(\ell)}(T, p_{st})}{T} dT.$$

$\Delta S_{\text{výp}}$  je změna entropie při varu

$$\Delta S_{\text{výp}} = \frac{\Delta H_{\text{výp}}}{T_{\text{var}}}.$$

$\Delta S^{(g)}$  je změna entropie plynné látky při přechodu z bodu  $(T_{\text{var}}, p_{st})$  do  $(T, p)$

$$\Delta S^{(g)} = \int_{T_{\text{var}}}^T \frac{C_p(T, p_{st})}{T} dT - \int_{p_{st}}^p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp.$$

Symbolika : Horními indexy  $^{(s)}$ ,  $^{(\ell)}$ ,  $^{(g)}$  značíme veličiny v pevné, kapalné a plynné fázi.

### Poznámka:

Jestliže látka v pevném skupenství přechází z jedné krystalové formy do druhé (např. kosočtverečná síra  $\rightarrow$  jednoklonná síra), je třeba do vzorce zahrnout změnu entropie při tomto fázovém přechodu.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 102 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Vypočtete absolutní molární entropii kapalného oxidu siřičitého při teplotě  $T = 200 \text{ K}$  a při standardním tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ .

Data :  $T_1 = 15 \text{ K}$ ,  $C_{pm}^{(s)} = 3,77 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  při teplotě  $T_1$ ,  $T_{\text{tání}} = 197,64 \text{ K}$ ,

$$\Delta H_{\text{tání}} = 7403 \text{ J mol}^{-1}, \int_{T_1}^{T_{\text{tání}}} \frac{C_{pm}^{(s)}}{T} dT = 84,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}, C_{pm}^{(\ell)} = 87,2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

V tuhém stavu se  $\text{SO}_2$  vyskytuje jen v jedné krystalové formě.

**Řešení:** Konstantu v Debyeově vztahu (3.62) určíme z podmínky

$$\text{konst.} \cdot T^3 = C_{pm}^{(s)} \quad \text{při} \quad T = T_1.$$

Jednotlivé entropické příspěvky mají tyto hodnoty:

$$S(T_1) = \int_0^{T_1} \frac{\text{konst.} \cdot T^3}{T} dT = \frac{\text{konst.} \cdot T_1^3}{3} = \frac{3,77}{3} = 1,257 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1},$$

$$\Delta S^{(s)} = \int_{T_1}^{T_{\text{tání}}} \frac{C_p^{(s)}}{T} dT = 84,200 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1},$$

$$\Delta S_{\text{tání}} = \frac{\Delta H_{\text{tání}}}{T_{\text{tání}}} = \frac{7403}{197,64} = 37,457 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1},$$

$$\Delta S^{(\ell)} = \int_{T_{\text{tání}}}^T \frac{C_{pm}^{(\ell)}}{T} dT = 87,2 \ln \frac{200}{197,64} = 1,035 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Absolutní molární entropie kapalného oxidu siřičitého bude rovna

$$S_m(T, p_{st}) = 1,257 + 84,200 + 37,457 + 1,035 = 123,949 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

### 3.5.6. Helmholtzova energie

#### Závislost na teplotě a objemu

Počítáme ji z definičního vztahu (3.12) a závislostí vnitřní energie (3.68) a entropie (3.79) na  $T$  a  $V$

$$F(T, V) = F(T_1, V_1) + [U(T, V) - TS(T, V)] - [U(T_1, V_1) - T_1 S(T_1, V_1)] . \quad (3.92)$$

Změnu Helmholtzovy energie s objemem při pevné teplotě můžeme určit integrací rovnice (3.35) podle obecného předpisu (3.31)

$$F(T, V_2) = F(T, V_1) - \int_{V_1}^{V_2} p dV , \quad [T] . \quad (3.93)$$

#### Změny při fázových přechodech

Změny Helmholtzovy energie při krystalické přeměně, tání a varu,  $\Delta F_{\text{kr.př.}}$ ,  $\Delta F_{\text{tání}}$  a  $\Delta F_{\text{výp.}}$ , počítáme při vratných fázových přechodech ze vztahu

$$\Delta F = -p\Delta V , \quad [T, p, \text{vratný fázový přechod}] , \quad (3.94)$$

kde  $\Delta V$  je příslušná změna objemu.

Při nevratných fázových přechodech platí nerovnice

$$\Delta F > -p\Delta V , \quad [T, p, \text{nevratný fázový přechod}] . \quad (3.95)$$

Změnu Helmholtzovy energie zde počítáme pomocí postupu popsaného v 3.5.9.

#### Příklad:

Vypočítejte změnu Helmholtzovy energie při vratném vypaření 1,8 kg kapalné vody při  $T = 373,15 \text{ K}$  a  $p = 101,325 \text{ kPa}$ . Předpokládejte, že v daném stavu platí pro vodní páru stavová rovnice ideálního plynu, a že objem kapalné vody je zanedbatelný v porovnání s objemem páry.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 104 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



**Řešení:** Zadané hodnoty  $T$  a  $p$  odpovídají normálnímu bodu varu (viz **7.1.5**) vody, tj. vratnému fázovému přechodu. Použijeme proto vztah (3.94). Změna objemu při vypaření je podle zadání

$$\Delta V = V^{(g)} - V^{(\ell)} \doteq V^{(g)} = \frac{nRT}{p},$$

kde látkové množství vody je  $n = \frac{1800}{18} = 100$  mol. Potom

$$\Delta F = -p\Delta V = -100 \cdot 8,314 \cdot 373,15 = -310,24 \text{ kJ}.$$

### 3.5.7. Gibbsova energie

#### Závislost na teplotě a tlaku

Počítáme ji z definičního vztahu (3.14) a závislostí entalpie (3.74) a entropie (3.83) na  $T$  a  $p$

$$G(T, p) = G(T_1, p_1) + [H(T, p) - TS(T, p)] - [H(T_1, p_1) - T_1 S(T_1, p_1)] . \quad (3.96)$$

Změnu Gibbsovy energie s tlakem při pevné teplotě můžeme určit integrací rovnice (3.36) podle obecného předpisu (3.31)

$$G(T, p_2) = G(T, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V dp, \quad [T] . \quad (3.97)$$

#### Změny při fázových přechodech

Gibbsova energie se při vratných fázových přechodech nemění

$$\Delta G = 0, \quad [T, p, \text{vratný fázový přechod}] . \quad (3.98)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 105 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Při nevratných fázových přechodech platí nerovnice

$$\Delta G < 0, \quad [T, p, \text{nevratný fázový přechod}]. \quad (3.99)$$

a změna Gibbsovy energie se počítá podle postupu popsaného v **3.5.9**.

### 3.5.8. Fugacita

**Závislost na stavových proměnných pro homogenní systém**

Z definičního vztahu (3.21) plynou rovnice

$$f = p \exp \left[ \int_0^p \frac{z - 1}{p} dp \right], \quad (3.100)$$

a

$$f = \frac{RT}{V_m} \exp \left[ z - 1 - \int_{\infty}^{V_m} \frac{z - 1}{V_m} dV_m \right], \quad (3.101)$$

kde  $z$  je kompresibilitní faktor. Vztahy (3.100) a zejména (3.101) se používají k výpočtu fugacity ze stavových rovnic.

**Ideální plyn**

Pro ideální plyn je fugacita rovna tlaku.

$$f = p, \quad [\text{ideální plyn}]. \quad (3.102)$$

**Změny při fázových přechodech**

Při vratných fázových přechodech se fugacita nemění. Je-li například kapalná fáze v rovnováze s fází plynou, platí

$$f^{(\ell)} = f^{(g)}, \quad [T, p]. \quad (3.103)$$

#### Poznámka:

Podle teoremu korespondujících stavů (viz **2.2.9**) je fugacitní koeficient  $\phi = f/p$  funkcí redukované teploty  $T_r$  a redukovaného tlaku  $p_r$ . K odhadu fugacity se používají generalizované diagramy fugacitního koeficientu jako funkce  $T_r$  a  $p_r$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 106 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Vypočtete fugacitu ethanu při teplotě 270 K a tlaku 1000 kPa. Pro ethan při této teplotě a tlacích do 1200 kPa platí stavová rovnice  $z = 1 - 1,1359 \cdot 10^{-4} p$ , kde tlak je v kPa.

**Řešení:** Dosadíme za kompresibilitní faktor  $z$  do rovnice (3.100) a integrujeme

$$f = p \exp(-1,1359 \cdot 10^{-4} \cdot p) = 1000 \exp(-0,11359) = 892,7 \text{ kPa}.$$

## 3.5.9. Změny termodynamických veličin při nevratných dějích

Pro nevratné procesy nelze použít přímo některé vzorce této kapitoly, platné jen pro děje vratné. Na druhou stranu změna termodynamické veličiny závisí jen na počátečním a konečném stavu systému a nezávisí na cestě z výchozího do konečného stavu. Při výpočtech se proto nahrazuje nevratná cesta z výchozího do konečného stavu vhodně zvolenou cestou vratnou. Uvádíme dva příklady tohoto postupu.

### Příklad:

Určete změnu entropie při nevratném adiabatickém přechodu systému ze stavu  $(T_1, p_1)$  do stavu  $(T_2, p_2)$ .

**Řešení:** Kdyby byl adiabatický proces vratný, bylo by  $\Delta S = 0$ , neboť by platila rovnice (3.6) a  $dQ = 0$ . Nevratný adiabatický děj zde nahradíme vratným izobarickým a vratným izotermickým. Bude platit

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T, p_1)}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, T=T_2} dp.$$

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



Strana 107 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

### Poznámka:

Povšimněte si, že v uvedeném příkladě jsme k výpočtu  $\Delta S$  vůbec nevyužili informace, že děj je adiabatický. K určení změn termodynamických veličin stačí znát jen počáteční stav systému  $(T_1, p_1)$  a konečný stav  $(T_2, p_2)$ .

Na obrázku 3.1 je znázorněno nahrazení nevratné cesty cestou vratnou při výpočtu změny entropie v následujícím příkladě.

### Příklad:

Určete změny  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , a  $\Delta G$  při ztuhnutí podchlazené kapaliny při teplotě  $T < T_t$  a tlaku  $p = p_t$ , kde  $T_t$  je teplota tuhnutí a  $p_t$  je tlak tuhnutí.

**Řešení:** Při nevratném fázovém přechodu platí nerovnice (3.90) a (3.99), ze kterých není možné změny  $S$  a  $G$  určit. Nevratný proces zde proto nahradíme sledem tří vratných: ohřátím kapaliny z teploty  $T$  na  $T_t$ , rovnovážnou (tj. vratnou) změnou skupenského stavu a ochlazením pevné látky z teploty tuhnutí na teplotu  $T$ . Dostaneme

$$\Delta H = \int_T^{T_t} C_p^{(\ell)} dT + \Delta H_{\text{tuhnutí}} + \int_{T_t}^T C_p^{(s)} dT,$$

$$\Delta S = \int_T^{T_t} \frac{C_p^{(\ell)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{tuhnutí}}}{T_t} + \int_{T_t}^T \frac{C_p^{(s)}}{T} dT,$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= \Delta H_{\text{tuhnutí}} \left[ 1 - \frac{T}{T_t} \right] + \int_{T_t}^T (C_p^{(s)} - C_p^{(\ell)}) dT \\ &\quad - T \int_{T_t}^T \frac{C_p^{(s)} - C_p^{(\ell)}}{T} dT. \end{aligned}$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



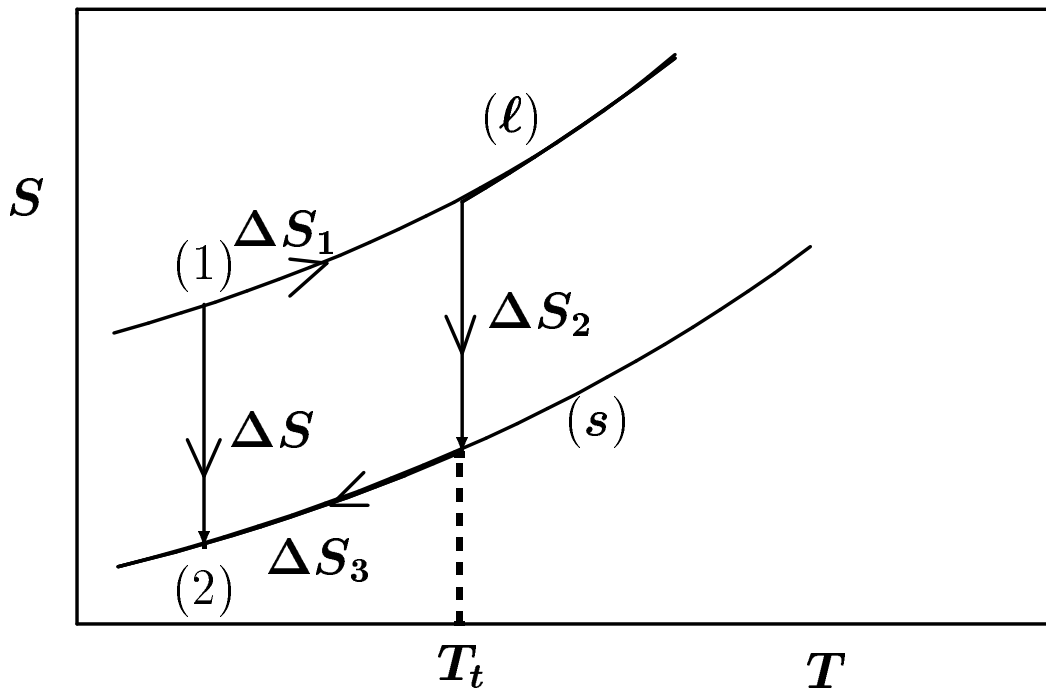
Strana 108 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Obr. 3.1: Schéma výpočtu entropie při tuhnutí podchlazené kapaliny. Bod (1) je výchozí a bod (2) konečný stav. Čára ( $\ell$ ) je izobara kapaliny; tučně je vyznačena stabilní a slabě metastabilní část izobary, odpovídající podchlazené kapalině. Čára ( $s$ ) je izobara pevné látky; tučně je vyznačena stabilní část a slabě metastabilní část izobary, odpovídající přehřáté pevné látce.  $\Delta S_1$  je změna entropie při ohřátí podchlazené kapaliny na teplotu  $T_t$ ,  $\Delta S_2$  je změna entropie při tuhnutí a  $\Delta S_3$  je změna entropie při ochlazení pevné látky z teploty tuhnutí  $T_t$  na teplotu bodu (2). Platí  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$ .

## Kapitola 4

# Aplikace termodynamiky

*S. Carnot*

(1796-1832)



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 110 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 4.1. Práce

### 4.1.1. Vratná objemová práce

Vratná objemová práce,  $W_{obj}$ , je spojena se změnou objemu systému z počáteční hodnoty  $V_1$  na konečnou hodnotu  $V_2$ . Platí

$$W_{obj} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (4.1)$$

kde  $p$  je tlak systému.

Hlavní jednotka:  $J$

#### Poznámka:

Z rovnice plyne, že při kompresi  $p > 0, V_2 < V_1$  je  $W_{obj} > 0$  (práce je do systému dodána), při expanzi  $p > 0, V_2 > V_1$  je  $W_{obj} < 0$  (práce je systémem vykonána), což je v souladu s uzancí **1.2**.

Práce není stavovou funkcí (viz **3.3.2**) a její hodnota nezávisí jen na výchozím  $(p_1, V_1)$  a konečném  $(p_2, V_2)$  stavu, ale i na cestě. Matematickým vyjádřením této skutečnosti je, že v (4.1) musíme znát závislost integrandu na integrační proměnné,  $p = f(V)$ . Níže uvádíme několik příkladů zadání  $p = f(V)$  a výpočtu  $W_{obj}$ .

- Izobarický děj

$$p = konst. \implies W_{obj} = -p(V_2 - V_1). \quad (4.2)$$

- Izochorický děj

$$dV = 0 \implies W_{obj} = 0. \quad (4.3)$$

- Izotermický děj, stavová rovnice ideálního plynu

$$p = nRT/V \implies W_{obj} = -nRT \ln(V_2/V_1). \quad (4.4)$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 111 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- Izotermický děj, van der Waalsova stavová rovnice

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \implies W_{obj} = -nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + n^2a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (4.5)$$

- Adiabatický děj, při kterém platí Poissonovy rovnice (viz 4.3)

$$p = konst. V^{-\kappa} \implies W_{obj} = -\frac{konst.}{1 - \kappa} (V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa}) = C_v(T_2 - T_1). \quad (4.6)$$

### 4.1.2. Nevratná objemová práce

Zde je vnější tlak  $p_{vn}$  různý od tlaku systému  $p$ . Při expanzi je nižší, při kompresi vyšší než tlak systému. Platí

$$W_{obj} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{vn} dV \quad (4.7)$$

Pro výpočet práce je třeba znát  $p_{vn} = f(V)$ . Nejjednodušším případem je konstantní vnější tlak. Potom

$$p_{vn} = konst. \implies W_{obj} = -p_{vn}(V_2 - V_1) \quad (4.8)$$

#### Poznámka:

Nevratná objemová práce je vždy větší než vratná. Nastávají dva případy:

- při nevratné kompresi musíme dodat do systému větší práci na stlačení z počátečního objemu  $V_1$  na konečný objem  $V_2$  než při kompresi vratné,
- při nevratné expanzi je vykonaná práce ( $W_{vykonaná} = -W_{obj}$ ) menší než při expanzi vratné, a tedy dodaná práce větší.

#### Příklad:

Určete práci při expanzi do vakua.

**Řešení:** Zde je  $p_{vn} = 0$ . Podle vztahu (4.8) je  $W_{obj} = 0$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀

▶▶

◀

▶

Strana 112 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



### 4.1.3. Jiné druhy práce

- Povrchová práce - práce spojená se změnou povrchu systému z počáteční hodnoty  $A_1$  na konečnou hodnotu  $A_2$ . Platí

$$W_{pov} = \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA, \quad (4.9)$$

kde  $\gamma$  je povrchové napětí.

- Elektrická práce - práce spojená s přenosem elektrického náboje  $dQ$  přes potenciálový rozdíl  $E$ . Platí

$$W_{el} = - \int_0^Q E dQ. \quad (4.10)$$

### 4.1.4. Technická práce

**Technická práce**  $W_t$  je definována vztahem

$$W_t = \int_{p_1}^{p_2} V dp. \quad (4.11)$$

Pomocí vztahu pro totální diferenciál součinu dvou funkcí (3.29) dostaneme

$$V dp = d(pV) - p dV$$

a po integraci dospějeme k relaci mezi technickou prací a prací objemovou

$$W_t = p_2 V_2 - p_1 V_1 - \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_2 V_2 - p_1 V_1 + W_{obj}. \quad (4.12)$$

Technická práce se používá u strojů s ustáleným tokem látky (viz 4.4.3).

#### Poznámka:

Nenechte se zmýlit názvem veličiny  $W_t$ . Technická práce není, na rozdíl od práce objemové, povrchové nebo elektrické, druhem práce  $W$  vystupující v I.věť termodynamické.

**Příklad:**

Jestliže při adiabatickém ději vyměňuje systém s okolím jen objemovou práci, je technická práce rovna změně entalpie. Dokažte toto tvrzení.

**Důkaz:** Ze zadání a I.věty termodynamické (3.3) plyne, že

$$\Delta U = W_{obj}, \quad [Q = 0].$$

Z definice entalpie (3.9) a vztahu (4.12) pak dostaneme

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = W_{obj} + p_2V_2 - p_1V_1 = W_t.$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[◀◀](#)[▶▶](#)[◀](#)[▶](#)[Strana 114 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 4.2. Teplo

Ta část vnitřní energie, která může být vyměňována mezi systémem a okolím jen při existenci teplotního rozdílu (přitom přechází z místa teplejšího na studenější) je označována jako teplo. Teplo není stavovou funkcí, viz **(3.3.2)** a jeho hodnota tedy nezávisí jen na výchozím  $(p_1, V_1)$  a konečném  $(p_2, V_2)$  stavu, ale i na cestě. Obvykle se počítá ze změny vnitřní energie a práce pomocí I.věty termodynamické **(3.3)**

$$Q = \Delta U - W. \quad (4.13)$$

U vratných dějů můžeme k výpočtu tepla využít také II. věty termodynamické (viz rovnice **(3.6)**), známe-li závislost mezi teplotou a entropií

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} T dS = T_2 S_2 - T_1 S_1 - \int_{T_1}^{T_2} S dT. \quad (4.14)$$

Níže uvádíme několik typických případů výpočtu tepla.

- Adiabatický děj

$$Q = 0. \quad (4.15)$$

- Izochorický děj, nekoná se žádná práce

$$Q = \Delta U = U(T_2, V) - U(T_1, V). \quad (4.16)$$

- Izobarický děj, koná se jen objemová práce

$$Q = \Delta H = H(T_2, p) - H(T_1, p). \quad (4.17)$$

- Izotermický vratný děj, ideální plyn

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (4.18)$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 115 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- Izotermický vratný děj, van der Waalsova stavová rovnice

$$Q = nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}. \quad (4.19)$$

- Obecný vratný izotermický děj

$$Q = T \int_{S_1}^{S_2} dS = T(S_2 - S_1) = T\Delta S. \quad (4.20)$$



[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



Strana 116 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

### 4.3. Adiabatický děj - Poissonovy rovnice

Při adiabatickém ději (viz **1.4.5**) nevyměňuje systém s okolím teplo, tj.  $Q = 0$ . Práce při adiabatickém ději (ať vratném, či nevratném) je rovna změně vnitřní energie

$$W = \Delta U. \quad (4.21)$$

Jestliže jsou při adiabatickém ději splněny následující předpoklady:

- a) děj je vratný,
  - b) systém vyměňuje s okolím jen objemovou práci,
  - c) systém je ideálním plynem,
  - d) tepelné kapacity  $C_v$  a  $C_p$  nezávisí na teplotě,
- platí mezi  $T, p$  a  $V$  následující vztahy, zvané **Poissonovy rovnice**

$$pV^\kappa = \text{konst.}, \quad p^{1/\kappa}V = \text{konst.}, \quad (4.22)$$

$$TV^{\kappa-1} = \text{konst.}, \quad VT^{1/(\kappa-1)} = \text{konst.}, \quad (4.23)$$

$$Tp^{(1-\kappa)/\kappa} = \text{konst.}, \quad pT^{\kappa/(1-\kappa)} = \text{konst.}, \quad (4.24)$$

kde

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}. \quad (4.25)$$

#### Poznámka:

Křivky definované vztahy (4.22) až (4.24) se nazývají vratné adiabaty neboli izo-entropie.

#### Příklad:

Ideální plyn expandoval adiabaticky z teploty  $T_1 = 300$  K a tlaku  $p_1 = 1$  MPa na tlak  $p_2 = 100$  kPa. Za předpokladu, že platí Poissonovy rovnice a že  $C_{pm} = \frac{5}{2}R$ , najděte teplotu  $T_2$  po expanzi.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **117** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Z rovnice (4.24) plyne

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{(1-\kappa)/\kappa}.$$

Z Mayerova vztahu (3.67) a vztahu (4.25) vypočteme  $\kappa$

$$\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{pm} - R} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{5}{2}R - R} = \frac{5}{3}$$

a po dosazení do vztahu pro  $T_2$  vypočteme

$$T_2 = 300 \left( \frac{10^6}{10^5} \right)^{(1-5/3)/(5/3)} = 119,3 \text{ K}.$$

### Příklad:

Dokažte, že vratný adiabatický děj je totožný s dějem izoentropickým.

**Řešení:** Při adiabatickém ději je  $dQ = 0$  a pro vratné děje platí vztah (3.6). Odtud plyne  $dS = 0$  a entropie se proto při tomto ději nemění, ( $\Delta S = 0$ ). Děj je tedy izoentropický.

### 4.3.1. Nevratný adiabatický děj

Typickým příkladem je nevratná adiabatická expanze proti konstantnímu vnějšímu tlaku  $p_{vn}$  ukončená při vyrovnání tlaků ( $p = p_{vn}$ ). Pro objemovou práci platí vztah (4.8)

$$W_{obj} = -p_{vn}(V_2 - V_1). \quad (4.26)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 118 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Je-li tepelná kapacita  $C_v$  konstantní, platí rovněž (viz (4.6))

$$W_{obj} = C_v(T_2 - T_1). \quad (4.27)$$

Chová-li se systém jako ideální plyn, můžeme (4.26) psát ve tvaru

$$W_{obj} = -p_{vn} \left( \frac{nRT_2}{p_{vn}} - \frac{nRT_1}{p_1} \right). \quad (4.28)$$

### Poznámka:

Rovnice (4.26) - (4.28) neslouží jen k výpočtu práce. Známe-li počáteční stav systému, tj.  $T_1, p_1$  ( $V_1 = nRT_1/p_1$ ), a  $P_{vn}$ , můžeme řešením rovnic určit konečný stav, tj.  $T_2, V_2$ .

### Příklad:

Ideální plyn expandoval adiabaticky z teploty  $T_1 = 300$  K a tlaku  $p_1 = 1$  MPa na tlak  $p_2 = 100$  kPa. Za předpokladu, že vnější tlak byl po dobu expanze konstantní a roven tlaku  $p_2$  a že  $C_{pm} = \frac{5}{2}R$ , najděte teplotu po expanzi,  $T_2$ . Je možné vypočítat objemy  $V_1$  a  $V_2$  na počátku a na konci expanze?

**Řešení:** Rovnici (4.27) přepíšeme do tvaru

$$W_{obj} = n(C_{pm} - R)(T_2 - T_1),$$

porovnáme s (4.28)

$$n(C_{pm} - R)(T_2 - T_1) = -p_2 \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 119 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

a po úpravě dostaneme

$$T_2 = T_1 \left[ 1 + \frac{R}{C_{pm}} \frac{p_2 - p_1}{p_1} \right] = 192,00 \text{ K}.$$

Objemy nelze ze zadání určit, neznáme totiž látkové množství expandujícího plynu.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 120 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



## 4.4. Tepelné stroje

**Tepelný stroj** je zařízení, které cyklicky přeměňuje teplo na práci. Tato přeměna nemůže být podle druhé věty termodynamické úplná (viz **3.1.3**). V užším slova smyslu se pod pojmem tepelný stroj rozumí zařízení, které cyklicky přijímá z teplejšího zásobníku o teplotě  $T_2$  teplo  $Q_2$  ( $Q_2 > 0$ ). Část přeměňuje na práci  $W_{\text{vykonaná}} = -W$ , kterou odevzdává okolí. Do chladnějšího zásobníku o teplotě  $T_1$  odevzdává teplo  $Q_{\text{odevzdané}} = -Q_1$  ( $Q_1 < 0$ ) a vrací se do původního stavu. Při cyklickém ději je změna vnitřní energie nulová a proto platí

$$Q_1 + W + Q_2 = 0.$$

### Příklad:

Tepelný stroj odebral 600 J tepla z teplejšího zásobníku, odevzdal 500 J tepla studenějšímu zásobníku a vrátil se do původního stavu. Určete vykonanou práci.

**Řešení:** Ze zadání plyne  $Q_1 = 600$  J,  $Q_2 = -500$  J,  $Q = Q_1 + Q_2 = 100$  J. Protože se systém vrátil do původního stavu, je  $\Delta U = 0$ . Z rovnice (4.13) pak plyne, že

$$W = -Q = -100 \text{ J}.$$

Práce vykonaná strojem je  $W_{\text{vykonaná}} = -W = -(-100 \text{ J}) = +100 \text{ J}$ .

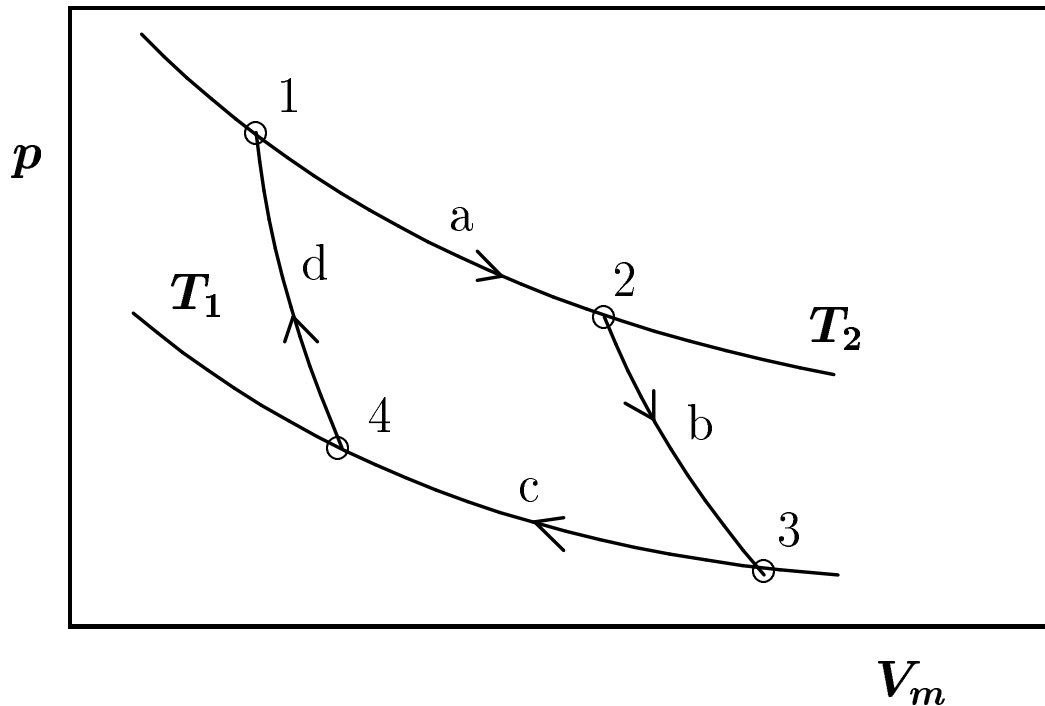
### 4.4.1. Carnotův tepelný stroj

Nechť teplota teplejšího zásobníku je  $T_2$  a teplota chladnějšího zásobníku  $T_1$ . Jeden cyklus se skládá ze čtyř dílčích *vratných* dějů:

- izotermické expanze při teplotě  $T_2$ ,
- adiabatické expanze z teploty  $T_2$  na teplotu  $T_1$ ,
- izotermické komprese při teplotě  $T_1$ ,
- adiabatické komprese z teploty  $T_1$  do výchozího bodu.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 121 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

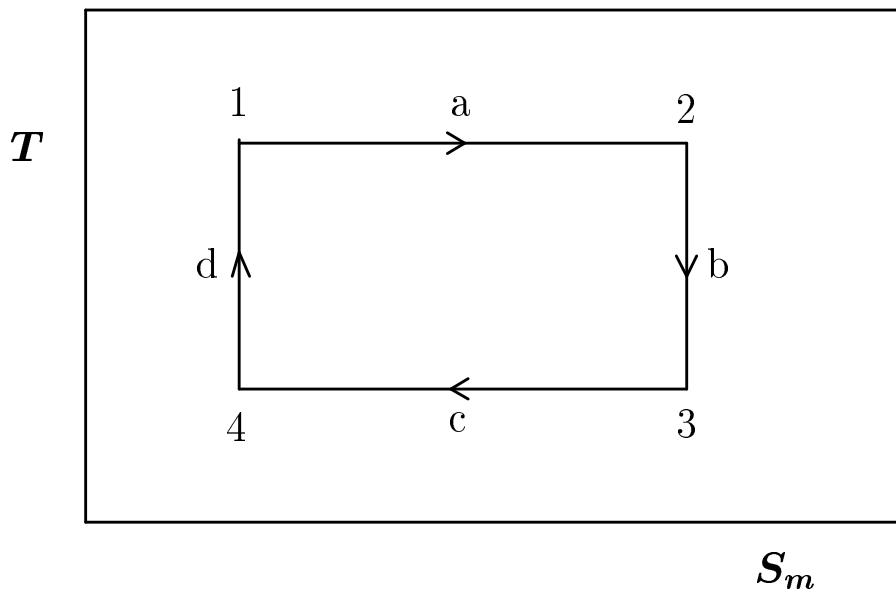
Na obrázku 4.1 je schéma Carnotova cyklu v souřadnicích tlak - molární objem, na obrázku 4.2 v souřadnicích teplota - molární entropie.



Obr. 4.1: Carnotův cyklus v proměnných  $p - V_m$ . Křivky  $a$  a  $c$  jsou izotermny  $[T_2]$  a  $[T_1]$ , křivky  $b$  a  $d$  jsou adiabaty.

**Účinnost  $\eta$  Carnotova stroje** je definována relací

$$\eta = \frac{\text{vykonaná práce}}{\text{teplo dodané z teplejšího zásobníku}} = \frac{-W}{Q_2}. \quad (4.29)$$



Obr. 4.2: Carnotův cyklus v proměnných  $T - S_m$ . Úsečky  $a$  a  $c$  rovnoběžné s osou  $S_m$  jsou izotermny  $[T_2]$  a  $[T_1]$ . Úsečky  $b$  a  $d$  rovnoběžné s osou  $T$  jsou adiabaty (v Carnotově cyklu jsou všechny děje vratné, vratné adiabaty jsou izoentropami).

Dále vždy platí

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (4.30)$$

Tato rovnice se nazývá Carnotovou formulací II. věty termodynamické.

### Poznámka:

V praxi se nedá vratně pracující tepelný stroj realizovat (mimo jiné z toho důvodu, že by děje v něm probíhaly nekonečně malou rychlostí).

Mezi účinnostmi dvou strojů pracujících mezi stejnými zásobníky vratně a nevratně platí nerovnost

$$\eta_{\text{vratného stroje}} > \eta_{\text{nevratného stroje}}. \quad (4.31)$$

Tato nerovnost je Clausiovou formulací II. věty termodynamické.

**Poznámka:**

Nerovnost (4.31) nikterak nesouvisí s mechanickými ztrátami (např. třením), ale s tím, že i idealizovaná nevratná práce je menší než vratná.

**Příklad:**

Carnotův tepelný stroj odebral z tepelného zásobníku o teplotě  $T_2 = 600 \text{ K}$  teplo  $Q_2 = 100 \text{ J}$ , vykonal práci, odevzdal teplo  $-Q_1$  chladnějšímu zásobníku o teplotě  $T_1 = 300 \text{ K}$  a vrátil se do výchozího stavu. Vypočtěte účinnost stroje, vykonanou práci a odevzdané teplo.

**Řešení:** Ze vztahu (4.30) je

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{600 - 300}{600} = \frac{1}{2}.$$

Ze vztahu (4.29) vypočteme práci vykonanou strojem

$$-W = Q_2 \eta = 100 \times \frac{1}{2} = 50 \text{ J}.$$

Protože jsou výchozí a konečný stav totožné je změna vnitřní energie

$$\Delta U = 0.$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 124 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Dosadíme tento výsledek do (3.3)

$$0 = Q + W = Q_2 + Q_1 + W$$

a odtud určíme odevzdané teplo

$$Q_1 = -Q_2 - W = -100 - (-50) = -50 \text{ J}.$$

Carnotův stroj odevzdal chladnějšímu zásobníku  $-Q_1 = +50 \text{ J}$ .

### Příklad:

Dokažte, že účinnost Carnotova stroje nemůže být nikdy rovna jedné.

**Důkaz:** Ze vztahu (4.30) plyne, že  $\eta = 1$  jen když  $T_1 = 0 \text{ K}$  nebo  $T_2 \rightarrow \infty$ . Podle III. věty termodynamické 3.1.4 však teplotu  $0 \text{ K}$  nelze dosáhnout. Nekonečně velká teplota  $T_2$  je rovněž neuskutečnitelná.

## 4.4.2. Chladicí stroj

Chladicí stroj je zařízení, které cyklicky odebírá teplo  $Q_1$  z chladnějšího zásobníku o teplotě  $T_1$  a převádí je do teplejšího zásobníku o teplotě  $T_2$ . Na toto převedení je zapotřebí práce  $W$ .

**Efektivnost (hospodárnost) chladicího stroje** je definována vztahem

$$\beta = \frac{\text{teplo odebrané chladnějšímu zásobníku}}{\text{práce potřebná na toto odebrání}} = \frac{Q_1}{W}. \quad (4.32)$$

Efektivnost vratného chladicího stroje, který pracuje mezi teplotami  $T_1$  a  $T_2$  je vždy vyšší než nevratného (srovnej s (4.31)) a je rovna

$$\beta = \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \quad (4.33)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 125 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Chladnička je zařízení tvořené chladicím strojem a chladnějším zásobníkem (tj. prostorem, ve kterém jsou uchovávány potraviny) o teplotě  $T_1$ . Teplejším zásobníkem o teplotě  $T_2$  je místnost, ve které je chladnička. Zanedbáme-li ztráty, je práce  $W$  potřebná na převedení tepla z prostoru chladničky do místnosti rovna elektrické energii odebrané ze sítě. Je-li  $T_1 = 275 \text{ K}$ ,  $T_2 = 300 \text{ K}$ , určete množství elektrické energie potřebné na odvedení  $1100 \text{ J}$  tepla z chlazeného prostoru do místnosti.

**Řešení:** Efektivnost chladicího stroje je podle (4.33) rovna

$$\beta = \frac{275}{300 - 275} = 11.$$

Práci potřebnou na převedení tepla určíme z (4.32)

$$W = \frac{Q_1}{\beta} = \frac{1100}{11} = 100 \text{ J}.$$

Na odvedení  $1100 \text{ J}$  tepla je zapotřebí  $100 \text{ J}$  elektrické energie.

**Tepelné čerpadlo** je zařízení, které se skládá z chladicího stroje a teplejšího zásobníku o teplotě  $T_2$ . Chladnějším zásobníkem je okolí o teplotě  $T_1$ . Tepelné čerpadlo slouží na ohřívání místnosti teplem odebraným například z chladnějšího potoka. Jak u chladničky, tak u tepelného čerpadla se spotřebovává práce na přenos tepla z chladnějšího na teplejší místo. Rozdíl je jen v účelu obou zařízení.

### Příklad:

Mějme chalupu, jejíž místnosti mají teplotu  $T_2 = 290 \text{ K}$  a poblíž protékající potok o teplotě  $T_1 = 277 \text{ K}$ . Chalupa není adiabaticky izolována od okolí a proto je k udržování konstantní teploty jejich místností zapotřebí dodávat za jednotku času teplo  $Q$ . Dokažte, že je levnější vytápět chalupu tepelným čerpadlem než akumulacími kamny na elektrický proud.

**Důkaz:** Při použití tepelného čerpadla je teplo  $Q$  odevzdané do chalupy rovno součtu práce  $W$  a tepla  $Q_1$  dodaného do čerpadla  $Q = W + Q_1$ . Odtud a z (4.32), (4.33) plyne

$$W = Q \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{Q}{22,3}.$$

Elektrická energie, potřebná na vytápění, je při použití tepelného čerpadla rovna  $W$ , při použití akumulčních kamen přeměňujících elektrickou energii na teplo je rovna  $Q$ . Z hlediska spotřeby elektrické energie je za daných podmínek tepelné čerpadlo 22,3-krát levnější.

#### 4.4.3. Tepelný stroj s ustáleným tokem látky

Tepelný stroj s ustáleným tokem látky je zařízení, které vyměňuje s okolím technickou práci  $W_t$  na úkor energie proudu pracovního media. Schéma stroje s ustáleným tokem látky je na obrázku 4.3.

Z energetické bilance aplikované na ustálený stav (při zanedbání potenciální a kinetické energie proudu) platí

$$U_1 + p_1 V_1 + W_t + Q = U_2 + p_2 V_2. \quad (4.34)$$

Tento vztah je možno psát ve tvaru

$$H_2 - H_1 = Q + W_t, \quad (4.35)$$

který můžeme považovat za formulaci I.věty termodynamické pro tepelné stroje s ustáleným tokem pracovního media (srovnej se vztahem (3.3)). V případě, že nedochází k žádné výměně tepla s okolím (stroj pracuje adiabaticky) je technická práce rovna úbytku entalpie media procházejícího strojem.

Technickou práci  $W_t$  (viz 4.1.4) je možno chápat jako objemovou práci korigovanou o práce spojené s vtlačněním a vytlačněním pracovního media ze stroje.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 127 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Poznámka:

Je třeba si uvědomit rozdíl mezi Carnotovým tepelným strojem (viz 4.4.1) a tepelným strojem s ustáleným tokem látky. Pracovní náplň Carnotova stroje je součástí stroje a tento stroj vyměňuje s okolím jen teplo a práci. Tepelným strojem s ustáleným tokem pracovní náplň proudí; typickým příkladem je parní turbína, benzínový motor, aj.

### Příklad:

Do parní turbíny, přeměňující technickou práci na elektrickou energii, přichází vodní pára o teplotě  $t_1 = 500^\circ\text{C}$  a tlaku  $p_1 = 10 \text{ MPa}$ . Pro tuto teplotu a tlak lze v tabulkách najít hodnoty molární entalpie a molárního objemu:  $H_{m,1} = 60705 \text{ J/mol}$ ,  $V_{m,1} = 0,6039 \text{ dm}^3/\text{mol}$ . Za parní turbínou má pára teplotu  $t_2 = 160^\circ\text{C}$  a tlak  $p_2 = 0,5 \text{ MPa}$  ( $H_{m,2} = 49800 \text{ J/mol}$ ,  $V_{m,2} = 7,056 \text{ dm}^3/\text{mol}$ ). Jaké množství elektrické energie můžeme získat z 1 molu páry za předpokladu, že turbína pracuje adiabaticky? Kolik činí objemová práce? Proč nemůže být objemová práce plně přeměněna na elektrickou energii?

**Řešení:** Z rovnice (4.35) a předpokladu adiabatičnosti je

$$W_t = \Delta H = 49800 - 60705 = -10905 \text{ J}.$$

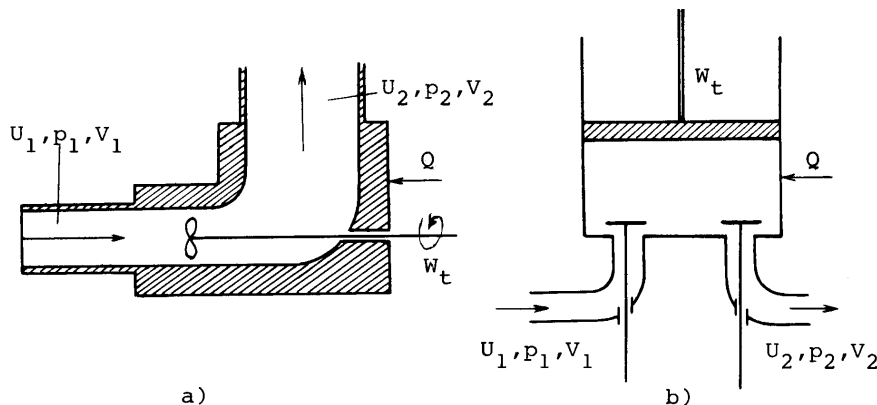
Získaná elektrická energie je rovna  $-W_t = 10905 \text{ J}$ .

Objemovou práci vypočteme z (4.12)

$$W_{obj} = W_t + p_1 V_1 - p_2 V_2 = -10905 + 7,056 \cdot 500 - 0,6039 \cdot 10000 = -13416 \text{ J}.$$

Objemová práce  $W_{obj} = -13416 \text{ J}$  nemůže být celá použita na výrobu elektrické energie; část práce,  $13416 - 10905 = 2511 \text{ J}$ , se spotřebovává na protlačení vodní páry turbínou.





Obr. 4.3: Stroj s ustáleným tokem látky. Plyn o vnitřní energii  $U_1$  vstupuje do stroje při tlaku  $p_1$ , teplotě  $T_1$  a objemu  $V_1$ . Ze stroje vystupuje plyn o vnitřní energii  $U_2$ , tlaku  $p_2$ , teplotě  $T_2$  a objemu  $V_2$ .  $W_t$  je technická práce,  $Q$  je teplo vyměněné mezi strojem a okolím. a) Turbína, b) pístový stroj.

#### 4.4.4. Jouleův-Thomsonův efekt

Proudí-li tekutina přes přepážku, kladoucí proudící tekutině odpor (například porézní fritu nebo škrtící ventil), dochází v tekutině ke změně teploty a tlaku. Tuto skutečnost nazýváme Jouleovým-Thomsonovým efektem. Jestliže proudící tekutina nevyměňuje s okolím teplo, je přechod přes přepážku izoentalpickým dějem

$$H(T_1, p_1) = H(T_2, p_2), \quad (4.36)$$

kde index 1 a 2 označuje stav systému před a za přepážkou. Podíl teplotního a tlakového rozdílu,  $\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}$  se nazývá **integrální Jouleův-Thomsonův koeficient**.

### Poznámka:

Existuje souvislost mezi strojem s ustáleným tokem látky a Jouleovým-Thomsonovým jevem. Jestliže stroj s ustáleným tokem pracuje adiabaticky a nevyměňuje s okolím technickou práci, přechází rovnice (4.35) na rovnici (4.36), tj. dochází k Jouleovu-Thomsonovu efektu.

## 4.4.5. Jouleův-Thomsonův koeficient

(Diferenciální) Jouleův-Thomsonův koeficient,  $\mu_{JT}$ , je definován vztahem

$$\mu_{JT} = \lim_{p_2 \rightarrow p_1} \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H, \quad (4.37)$$

Hlavní jednotka:  $\text{K Pa}^{-1}$

Ze vztahu (4.36) plyne  $H = H(T, p) = \text{konst.}$ . Odtud a z rovnic (3.27), (3.28) plyne

$$\mu_{JT} = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}. \quad (4.38)$$

Po dosazení za parciální derivace z (3.56) a (3.57) dostaneme vztah, který se používá k výpočtu Jouleova-Thomsonova koeficientu ze stavových rovnic

$$\mu_{JT} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p}. \quad (4.39)$$

### Příklad:

Odvoďte vztah pro Jouleův-Thomsonův koeficient jako funkci teploty a molárního objemu pro ideální plyn a pro plyn řídící se van der Waalsovou stavovou rovnicí (2.23).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 130 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Ze stavové rovnice ideálního plynu dostáváme

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR/p = V/T.$$

Dosazením do (4.39) plyne  $\mu_{JT} = 0$ .

Z van der Waalsovy rovnice dostaneme (viz příklad v 3.3.1)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -n \frac{\frac{R}{V_m - b}}{-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + 2\frac{a}{V_m^3}}$$

a dosadíme do (4.39)

$$\mu_{JT} = \frac{\frac{RT(V_m - b)V_m^3}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2} - V_m}{C_{pm}} = \frac{V_m}{C_{pm}} \frac{2a(V_m - b)^2 - RTbV_m^2}{RTV_m^3 - 2a(V_m - b)^2}.$$

#### 4.4.6. Inverzní teplota

Z definice Jouleova-Thomsonova koeficientu (4.37) plyne, že při expanzi tekutiny proudící přes přepážku, dochází k ochlazování tekutiny, když  $\mu_{JT} > 0$  a k ohřátí tekutiny, když  $\mu_{JT} < 0$

$$p_2 < p_1 \quad \text{a} \quad \mu_{JT} > 0 \quad \longrightarrow \quad T_2 < T_1 \quad [H], \quad (4.40)$$

$$p_2 < p_1 \quad \text{a} \quad \mu_{JT} < 0 \quad \longrightarrow \quad T_2 > T_1 \quad [H]. \quad (4.41)$$

Teplota, při níž je za daného tlaku  $\mu_{JT} = 0$  se nazývá **inverzní teplota**,  $T_{inv}$ . Závislost inverzní teploty na tlaku je schematicky nakreslena na obr. 4.4 spolu s vyznačením oblastí kladného a záporného Jouleova-Thomsonova koeficientu.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 131 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Odvoďte vztah pro inverzní teplotu při nulovém tlaku z van der Waalsovy rovnice.

**Řešení:** Vyjdeme ze vzorce v příkladě předcházejícího odstavce pro  $\mu_{JT}$  van der Waalsova plynu. Při  $\mu_{JT} = 0$  je čitatel ve vzorci nulový

$$RTbV_m^2 - 2a(V_m - b)^2 = 0$$

a

$$T_{inv} = \frac{2a}{Rb} \left( \frac{V_m - b}{V_m} \right)^2.$$

Při nulovém tlaku je  $V_m = \infty$  a proto

$$\lim_{p \rightarrow 0} T_{inv} = \lim_{V_m \rightarrow \infty} T_{inv} = \lim_{V_m \rightarrow \infty} \frac{2a}{Rb} \left( \frac{V_m - b}{V_m} \right)^2 = \frac{2a}{Rb}, \quad [p = 0].$$

### Příklad:

Pro několik běžných plynů odhadněte inverzní teplotu při nulovém tlaku pomocí vztahu plynoucího z van der Waalsovy rovnice, znáte-li kritické teploty plynů. Které plyny se za pokojových teplot a nízkých tlaků při izoentalpické expanzi ochlazují a které ohřívají?

Data: helium,  $T_c = 5,3$  K; vodík,  $T_c = 33,2$  K; dusík  $T_c = 126,3$  K; kyslík,  $T_c = 154,6$  K; oxid uhličitý,  $T_c = 304,2$  K.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 132 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Konstanty  $a, b$  van der Waalovy rovnice lze odhadnout pomocí kritické teploty a tlaku ze vztahů (2.24). Dosazením těchto vztahů do rovnice pro inverzní teplotu v předchozím příkladě dostáváme

$$T_{inv} = \frac{2a}{Rb} = \frac{2^{\frac{27}{64}} \frac{(RT_c)^2}{p_c}}{\frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}} = \frac{27}{4} T_c, \quad [p = 0].$$

Odhadnuté inverzní teploty jsou (v závorkách jsou uvedeny experimentální hodnoty): helium, 35,8 K (40 K); vodík, 176 K (202 K); dusík, 852 K (621 K); kyslík, 1043 K (764 K); oxid uhličitý, 2053 K (1500 K).

Z obr. 4.4 plyne, že za nízkých tlaků je při teplotách nižších než inverzní  $\mu_{JT} > 0$  a plyny se při expanzi ochlazují. Při pokojových teplotách  $T \sim 300$  K se budou při expanzi za konstantní entalpie ochlazovat dusík, kyslík a oxid uhličitý, ohřívat vodík a helium.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



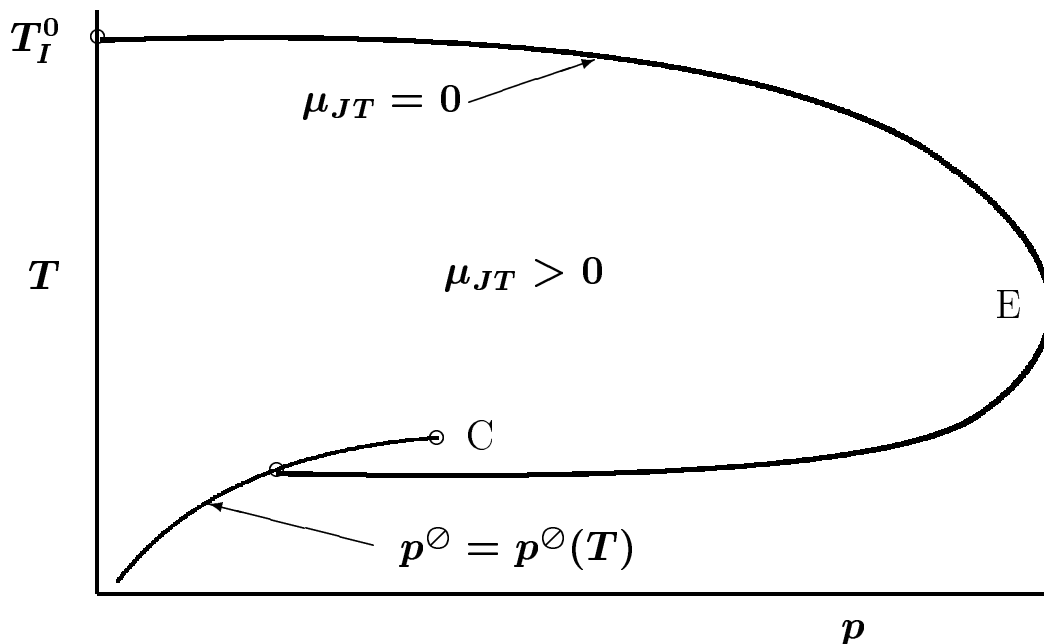
Strana 133 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



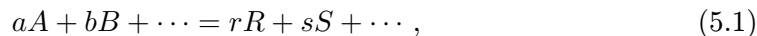
Obr. 4.4: Závislost inverzní teploty na tlaku. Uvnitř křivky vymezující tuto závislost je Jouleův-Thomsonův koeficient kladný, vně záporný.  $T_I^0$  je inverzní teplota při nulovém tlaku. Bod  $C$  je kritický bod. Slabá čára končící v kritickém bodě je závislost tlaku nasycených par na teplotě. Tlak odpovídající bodu  $E$  je nejvyšším tlakem, při kterém může být Jouleův-Thomsonův koeficient nezáporný.

# Kapitola 5

## Termochemie

Termochemie v užším slova smyslu je část termodynamiky, která se zabývá teplem uvolněným při chemických reakcích nebo teplem, které je třeba dodat, aby reakce proběhla. V širším slova smyslu se termochemie zabývá změnami termodynamických veličin chemicky reagujících systémů.

Obecnou chemickou reakci budeme zapisovat buď ve tvaru



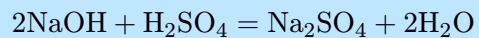
kde  $a, b, \dots, r, s, \dots$  jsou stechiometrické koeficienty a velkými písmeny jsou označeny reagující látky, nebo v kompaktnějším tvaru

$$0 = \sum_{i=1}^n \nu_i R_i, \quad (5.2)$$

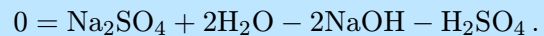
kde  $\nu_i$  je stechiometrický koeficient látky  $R_i$  a  $n$  je počet látek účastnících se reakce. Použijeme-li zápis (5.2), budou produktům reakce odpovídat kladné hodnoty  $\nu_i$ , výchozím látkám záporné.

**Příklad:**

Zapište neutralizaci kyseliny sírové hydroxidem sodným ve tvaru rovnice (5.1) a rovnice (5.2).

**Řešení:**

a

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 136 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)



## 5.1. Reakční teplo a reakční termodynamické veličiny

Definice: Reakční teplo  $Q_r$  reakce (5.1) je teplo vyměněné mezi systémem a okolím potřebné ke zreagování  $a$  látkových jednotek čisté látky  $A$ ,  $b$  jednotek čisté látky  $B$ , ... na  $r$  jednotek čisté látky  $R$ ,  $s$  jednotek čisté látky  $S$ , ... při pevné teplotě. Látkovou jednotkou se rozumí molekula, mol nebo kmol. Reaguje-li  $a$  molů látky  $A$  s  $b$  moly látky  $B$  ... je hodnota reakčního tepla vztažena na mol.

Hlavní jednotka: J/mol. Obvykle se však používá kJ/mol.

### Poznámka:

Někdy se setkáváme s pojmy *neutralizační teplo*, *spalné teplo*, *hydrogenační teplo*, atd. Všechna tato tepla jsou speciálními případy reakčního tepla, pouze se v názvech blíže specifikují typy chemických reakcí.

**Exotermická reakce** je taková, při které je  $Q_r < 0$  (při reakci se teplo uvolňuje).

**Endotermická reakce** je taková, při které je  $Q_r > 0$  (při reakci se teplo spotřebovává).

Probíhá-li reakce při pevném tlaku a nekoná-li se jiná než objemová práce, je reakční teplo rovno **reakční entalpii**, tj. rozdílu entalpií konečných a výchozích látek

$$\begin{aligned} Q_r &= \Delta H_r = \sum_{i=R,S,\dots} H_i - \sum_{i=A,B,\dots} H_i \\ &= rH_{m,R} + sH_{m,S} + \dots - aH_{m,A} - bH_{m,B} - \dots = \sum_{i=1}^n \nu_i H_{m,i}, \quad [T, p], \quad (5.3) \end{aligned}$$

kde  $H_{m,i}$  je molární entalpie čisté látky  $i$ . Jestliže reakce probíhá při pevném objemu a nekoná-li se práce, je reakční teplo rovno **reakční vnitřní energii**, tj. rozdílu vnitřních energií konečných a výchozích látek

$$\begin{aligned} Q_r &= \Delta U_r = \sum_{i=R,S,\dots} U_i - \sum_{i=A,B,\dots} U_i \\ &= rU_{m,R} + sU_{m,S} + \dots - aU_{m,A} - bU_{m,B} - \dots = \sum_{i=1}^n \nu_i U_{m,i}, \quad [T, V]. \quad (5.4) \end{aligned}$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 137 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

Podobně jako reakční entalpie a reakční vnitřní energie jsou definovány i další reakční termodynamické veličiny, například **reakční entropie**  $\Delta S_r$  nebo **reakční Gibbsova energie**  $\Delta G_r$ .

**Poznámka:**

Uvědomte si, že reakční teplo a reakční termodynamické veličiny jsou definovány pro idealizovaný děj, na jehož počátku i konci jsou čisté látky. Změny veličin způsobené míšením látek zde nejsou uvažovány.

### 5.1.1. Lineární kombinace chemických reakcí

Vynásobíme-li všechny stechiometrické koeficienty obecné reakce

$$a_1A + b_1B + \dots = r_1R + s_1S + \dots \quad (5.5)$$

libovolným číslem  $\alpha$ , stechiometrické koeficienty reakce

$$a_2A + b_2B + \dots = r_2R + s_2S + \dots \quad (5.6)$$

číslem  $\beta$  a tyto dvě reakce sečteme, dostaneme reakci

$$(\alpha a_1 + \beta a_2)A + (\alpha b_1 + \beta b_2)B + \dots = (\alpha r_1 + \beta r_2)R + (\alpha s_1 + \beta s_2)S, \quad (5.7)$$

kterou nazýváme **lineární kombinací reakcí** (5.5) a (5.6). Obdobně definujeme lineární kombinaci více chemických reakcí.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 138 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

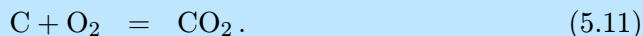
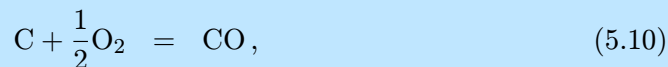
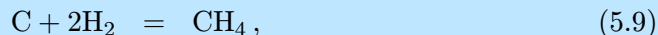
Konec

### Příklad:

Chemická reakce



je lineární kombinací reakcí



Reakci (5.8) dostaneme sečtením dvojnásobku reakce (5.10), (-1)-násobku reakce (5.9) a (-1)-násobku reakce (5.11).

## 5.1.2. Hessův zákon

Jestliže chemická reakce  $R$  je lineární kombinací reakcí  $R_1, R_2, \dots$ , je její reakční entalpie stejnou lineární kombinací reakčních entalpií reakcí  $R_1, R_2, \dots$ .

### Poznámka:

Hessův zákon je důsledkem toho, že entalpie je stavovou funkcí. Obdoba Hessova zákona platí i pro ostatní reakční termodynamické veličiny, například pro reakční entropii nebo Gibbsovu energii.

### Příklad:

Při teplotě  $T=298\text{ K}$  a tlaku  $p=101,325\text{ kPa}$  je reakční entalpie reakce (5.9) rovna  $-74,852\text{ kJ/mol}$ , reakce (5.10) rovna  $-110,529\text{ kJ/mol}$  a reakce (5.11) rovna  $-393,522\text{ kJ/mol}$ . Vypočítejte reakční entalpii reakce (5.8).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 139 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Na základě výsledku předcházejícího příkladu je reakční entalpie

$$2(-110,529) + (-1)(-74,852) + (-1)(-393,522) = 247,316 \text{ kJ/mol.}$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 140 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 5.2. Standardní reakční entalpie

Definice: Standardní reakční entalpie je reakční teplo chemické reakce, která probíhá při konstantní teplotě  $T$  (musí být uvedena) a standardním tlaku  $p_{st}$ , nejčastěji  $p_{st} = 101,325 \text{ kPa}$ .

### Poznámka:

Pro standardní reakční entalpii se často používá ve stejném významu méně přesný pojem standardní reakční teplo.

### 5.2.1. Standardní slučovací entalpie

Definice: Standardní slučovací entalpie je standardní reakční entalpií reakce, při které z prvků vzniká **1 mol** dané látky. Předpokládá se, že prvky vstupují do reakce ve fázích, které jsou při dané teplotě a standardním tlaku nejstabilnější; jsou-li prvky plynné, jsou uvažovány ve svých nejstabilnějších molekulárních formách ve stavu ideálního plynu.

### Poznámka:

Například, za běžných teplot je uhlík v krystalové modifikaci tuhy, nikoliv diamantu; vodík, dusík, kyslík jsou ve formě dvouatomových molekul  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ .

### Příklad:

Standardní reakční entalpie reakce (5.9) je standardní slučovací entalpií methanu, standardní reakční entalpie reakce (5.10) je standardní slučovací entalpií oxidu uhelnatého.

Důsledkem Hessova zákona je, že standardní reakční entalpie každé chemické reakce je rovna rozdílu standardních slučovacích entalpií produktů a výchozích látek násobených příslušnými stechiometrickými koeficienty. Pro obecnou reakci (5.1) platí

$$\Delta H_r^o = r \Delta H_{sl,R}^o + s \Delta H_{sl,S}^o + \dots - a \Delta H_{sl,A}^o - b \Delta H_{sl,B}^o - \dots$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 141 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

$$= \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{s\ell,i}^o \quad (5.12)$$

**Poznámka:**

Z definice plyne, že standardní slučovací entalpie prvků nacházejících se ve svých nejstabilnějších fázích a molekulárních formách jsou nulové.

### 5.2.2. Standardní spalná entalpie

Definice: Standardní spalná entalpie je standardní reakční entalpie reakce, při které 1 mol látky reaguje s kyslíkem za vzniku definovaných zplodin reakce.

**Poznámka:**

Obsahuje-li látka prvky C, H, N, Cl, S, jsou definovanými zplodinami plynné CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HCl, SO<sub>2</sub> a voda v nejstabilnějším skupenském stavu při dané teplotě, tj. buď plynná, nebo kapalná.

Známe-li spalné entalpie všech látek, vyskytujících se v obecné reakci (5.1), platí pro reakční entalpii této reakce

$$\begin{aligned} \Delta H_r^o &= a \Delta H_{sp,A}^o + b \Delta H_{sp,B}^o + \dots - r \Delta H_{sp,R}^o - s \Delta H_{sp,S}^o - \dots \\ &= - \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{sp,i}^o. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Tato rovnice je důsledkem platnosti Hessova zákona (srovnej s rovnicí (5.12)).

**Příklad:**

Reakční entalpie reakce (5.11) je standardní spalnou entalpií uhlíku, reakční entalpie reakce (5.10) není standardní spalnou entalpií uhlíku.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 142 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Poznámka:

V technické praxi se často používá pojem **výhřevnost**, což je změna entalpie při shoření definovaného množství paliva na plynné (voda, oxid uhličitý, ...) a tuhé produkty (popel).

### Příklad:

Určete standardní reakční entalpii spalování methanu podle rovnice



při teplotě 298,15 K a  $p_{st} = 101,325$  kPa. Je tato reakční entalpie standardní spalnou entalpií methanu? Data: Při  $T=298,15$  K a  $p=101,325$  kPa je  $\Delta H_{sl, \text{H}_2\text{O}(g)} = -241,827$  kJ/mol,  $\Delta H_{sl, \text{CO}_2} = -393,522$  kJ/mol,  $\Delta H_{sl, \text{CH}_4} = -74,852$  kJ/mol. (Slučovací entalpie molekulárního kyslíku je nulová.)

**Řešení:** Podle rovnice (5.12) platí

$$\begin{aligned} \Delta H_r^o &= \Delta H_{sl, \text{CO}_2}^o + 2\Delta H_{sl, \text{H}_2\text{O}(g)}^o - \Delta H_{sl, \text{CH}_4}^o - 2\Delta H_{sl, \text{O}_2}^o \\ &= -393,522 + 2(-241,827) - (-74,852) - 2 \cdot 0 = -802,324 \text{ kJ/mol} . \end{aligned}$$

Reakční entalpie není v tomto případě standardní spalnou entalpií. V chemické reakci vystupuje plynná voda, zatímco při dané teplotě a tlaku je nejstabilnějším skupenským stavem vody kapalina.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 143 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 5.3. Kirchhoffova věta - závislost reakční entalpie na teplotě

Pro derivaci reakční entalpie podle teploty obecné reakce (5.1) platí

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \quad (5.14)$$

kde

$$\Delta C_p = r C_{pm,R} + s C_{pm,S} + \dots - a C_{pm,A} - b C_{pm,B} - \dots = \sum_{i=1}^n \nu_i C_{pm,i}. \quad (5.15)$$

Rovnice (5.14) plyne z definice reakční entalpie (5.3) a z definice izobarické tepelné kapacity (3.18). Integrací (5.14) od teploty  $T_1$  do  $T_2$  dostáváme

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad [p]. \quad (5.16)$$

Tento vztah se nazývá **Kirchhoffovou větou**. Dovoluje nám, známe-li závislost tepelných kapacit látek na teplotě, přepočítávat reakční entalpie z jedné teploty na druhou.

#### Poznámka:

$\Delta H_r(T_2)$  je reakční entalpie u reakce, která proběhla při teplotě  $T_2$ , tj. výchozí i konečné látky mají teplotu  $T_2$ .

#### Příklad:

Na základě výsledku předcházejícího příkladu a dat o molárních izobarických tepelných kapacitách látek vypočítejte spalnou entalpii methanu při teplotě 1500 K. Jak se změní spalná entalpie, bude-li ke spálení methanu použit místo kyslíku vzduch (přibližně 20 mol.%  $O_2$ , 80 mol.%  $N_2$ )? Data:  $C_{pm,CO_2} = 51,0$  J/mol,  $C_{pm,H_2O(g)} = 39,8$  J/mol,  $C_{pm,CH_4} = 66,9$  J/mol,  $C_{pm,O_2} = 33,7$  J/mol,  $C_{pm,N_2} = 34,8$  J/mol.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 144 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



**Řešení:** Z výsledku předcházejícího příkladu víme, že entalpie spalování methanu (za vzniku plynné vody) při  $T=298,15\text{ K}$  je  $-802,324\text{ kJ/mol}$ . K přepočtu na teplotu  $1500\text{ K}$  použijeme rovnici (5.16):

$$\Delta H_{sp}^o(T = 1500) = \Delta H_{sp}^o(T = 298,15\text{ K}) + \int_{298,15}^{1500} \Delta C_p dT ,$$

kde

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_{pm,CO_2} + 2C_{pm,H_2O} - C_{pm,CH_4} - 2C_{pm,O_2} \\ &= 51,0 + 2 \cdot 39,8 - 66,9 - 2 \cdot 33,7 = -3,7\text{ J/mol} . \end{aligned}$$

Po dosazení do předcházející rovnice a integraci dostaneme

$$\Delta H_{sp}^o(T = 1500\text{ K}) = -802324 - 3,7 \cdot (1500 - 298,15) = -806771\text{ J/mol} .$$

Z definice reakční entalpie plyne, že spalná entalpie nezávisí na tom, dochází-li ke spalování kyslíkem nebo vzduchem.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 145 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 5.4. Entalpické bilance

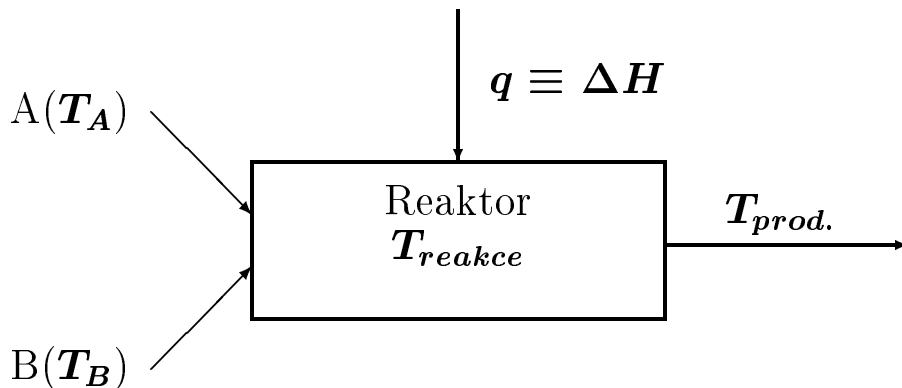
Nechť v rektoru probíhá reakce (5.1). Látka  $A$  vstupuje do reaktoru při teplotě  $T_A$ , látka  $B$  při teplotě  $T_B$ ,  $\dots$  a produkty vystupují z reaktoru při teplotě  $T_{prod}$ ; samotná reakce probíhá při teplotě  $T_{reakce}$ . Změna entalpie  $\Delta H$  potřebná na realizaci tohoto děje je

$$\begin{aligned}\Delta H &= \int_{T_A}^{T_{reakce}} a C_{pm,A} dT + \int_{T_B}^{T_{reakce}} b C_{pm,B} dT + \dots \\ &\quad + \Delta H_r(T_{reakce}) \\ &\quad + \int_{T_{reakce}}^{T_{prod}} r C_{pm,R} dT + \int_{T_{reakce}}^{T_{prod}} s C_{pm,S} dT + \dots \\ &= \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_{prod}} r C_{pm,R} dT + \int_{T_1}^{T_{prod}} s C_{pm,S} dT \dots \\ &\quad - \int_{T_1}^{T_A} a C_{pm,A} dT - \int_{T_1}^{T_B} b C_{pm,B} dT - \dots, \quad [p]. \quad (5.17)\end{aligned}$$

kde  $T_1$  je teplota (nejčastěji 298,15 K), při které známe reakční entalpii dané reakce. První rovnici lze slovně interpretovat takto: první člen na pravé straně je entalpie potřebná na ohřátí výchozí látky  $A$  z teploty  $T_A$  na teplotu reakce  $T_{reakce}$ , druhý člen je entalpie potřebná na ohřátí látky  $B$ , třetí člen je entalpie dodaná systému reakcí při teplotě  $T_{reakce}$  a další členy jsou entalpie potřebné na ohřátí produktů z  $T_{reakce}$  na teplotu  $T_{prod}$  na výstupu z reakce.

### Poznámka:

Rovnice (5.17) není nejobecnější entalpickou bilancí systému s chemickou reakcí. Mohli bychom uvažovat případy, kdy produkty vystupují z reaktoru při různých teplotách, kdy reakce neprobíhá kvantitativně, kdy výchozí látky nejsou ve stechiometrickém poměru, nebo kdy v reagující směsi je přítomna inertní látka. Zobecnění (5.17) na tyto případy je snadné.



Obr. 5.1: Entalpická bilance systému, v němž probíhá chemická reakce  $A+B=\text{produkty}$ . Látky  $A$  a  $B$  vstupují do reaktoru při teplotách  $T_A$  a  $T_B$ , produkty opouštějí reaktor při teplotě  $T_{prod.}$  V reaktoru je teplota  $T_{reakce}$ .  $\Delta H$  je entalpie (teplo) vyměněné mezi reaktorem a okolím

Jestliže reakce probíhá při pevném objemu systému, bilancujeme místo entalpie vnitřní energii. V bilanční rovnici (5.17) nahradíme  $\Delta H_r$  reakční vnitřní energií  $\Delta U_r$  a izobarické tepelné kapacity  $C_p$  kapacitami izochorickými  $C_v$ .

#### 5.4.1. Adiabatická teplota reakce

Jestliže u systému s chemickou reakcí zamezíme výměně tepla s okolím, mluvíme o adiabatickém průběhu reakce. V takovém případě platí (srovnej s (5.17))

$$\begin{aligned}
 0 = & \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_{prod}} r C_{pm,R} dT + \int_{T_1}^{T_{prod}} s C_{pm,S} dT \dots \\
 & - \int_{T_1}^{T_A} a C_{pm,A} dT - \int_{T_1}^{T_B} b C_{pm,B} dT - \dots, \quad [p], \quad (5.18)
 \end{aligned}$$

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)

◀◀

▶▶

◀

▶

Strana 147 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

příčemž neznámá teplota  $T_{prod}$  se nazývá **adiabatická teplota reakce**. Pojem adiabatická teplota reakce se obvykle používá pro exotermické reakce. Rovnici (5.18) pak můžeme interpretovat tak, že množství tepla obsažené ve výchozích látkách a reakční teplo reakce se využije na ohřátí produktů na adiabatickou teplotu reakce.

### Poznámka:

V entalpické bilanci (5.18) se předpokládá, že chemická reakce proběhla kvantitativně a že se v systému nevyskytují inertní látky (tj. látky, které se nezúčastňují reakce). Není-li tomu tak, je třeba do rovnice přidat členy, které odpovídají ohřátí nezreagovaných výchozích látek a látek inertních.

**Teoretická teplota plamene** je adiabatickou teplotou reakce při hoření. Skutečná střední teplota plamene je, vzhledem ke ztrátám, menší než teoretická.

### Příklad:

Vypočtete teoretickou teplotu plamene methanu spalovaného vzduchem při hoření, kdy je vzduch v 50-ti % přebytku. Pro jednoduchost předpokládejte, že složení vzduchu je  $x_{O_2} = 0,2$ ,  $x_{N_2} = 0,8$ . Plyny vstupují do reakce při teplotě 298,15 K. Reakce probíhá při stálém tlaku 101,325 kPa. K výpočtu použijte data z příkladů v 5.3 a 5.2.2.

**Řešení:** Na spalení 1 molu  $CH_4$  potřebujeme 2 moly  $O_2$ . Protože je vzduch v 50-ti % přebytku, vstupuje do reakce 3 moly kyslíku. Dusíku je ve vzduchu čtyřnásobné množství ( $x_{N_2}/x_{O_2} = 0,8/0,2 = 4$ ), při spalování bude v systému přítomno  $4 \cdot 3 = 12$  molů  $N_2$ . Celkový děj můžeme formálně popsat rovnicí tvaru



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 148 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

na jejíž pravé straně jsou nejen produkty chemické reakce, voda a oxid uhličitý, ale také přebytečný kyslík a (teoreticky inertní) dusík obsažený ve vzduchu. Z příkladu v **5.2.2** převezmeme výsledek,  $\Delta H_r(T = 298,15 \text{ K}) = -802324 \text{ J}$ . Použijeme rovnici (5.18) a dostaneme

$$\begin{aligned} 0 &= -802324 + \int_{298,15}^{T_{prod}} (C_{pm,CO_2} + 2C_{pm,H_2O} + C_{pm,O_2} + 12C_{pm,N_2}) dT \\ &= -802324 + 581,9(T_{prod} - 298,15) \implies T_{prod} = 1676,9 \text{ K} . \end{aligned}$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **149** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Kapitola 6

# Termodynamika homogenních směsí

V kapitole **3** byly uvedeny základní termodynamické definice a vztahy týkající se čistých látek a směsí s neměnným složením, v této kapitole uvádíme vztahy, které jsou specifické pro směsi.

*H.L.F von Helmholtz*  
*(1821-1894)*

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 150 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 6.1. Ideální směsi

Nejjednodušším modelem pro popis termodynamických vlastností směsí je **ideální směs**, jež je definována v následujícím oddíle.

### 6.1.1. Obecná ideální směs

Směsi u nichž platí Amagatův zákon (viz **2.4.2**) za všech teplot a tlaků, tj. směsi u nichž platí

$$V = \sum_{i=1}^k n_i V_{m,i}^{\bullet}, \quad (6.1)$$

se nazývají **ideální směsi**. Zde  $V_{m,i}^{\bullet}$  jsou objemy čistých složek ve stejném skupenském stavu jako je směs za teploty a tlaku systému a součet provádíme přes všechny složky systému.

#### Poznámka:

Pojmy ideální směs a ideální roztok budeme používat jako synonyma.

Molární termodynamické veličiny ideální směsi jsou určeny relacemi

$$V_{m,\text{id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i V_{m,i}^{\bullet}, \quad (6.2)$$

$$H_{m,\text{id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i H_{m,i}^{\bullet}, \quad (6.3)$$

$$U_{m,\text{id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i U_{m,i}^{\bullet}, \quad (6.4)$$

$$C_{vm,\text{id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i C_{vm,i}^{\bullet}, \quad (6.5)$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 151 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

$$C_{\text{pm,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i C_{\text{pm},i}^{\bullet}, \quad (6.6)$$

$$S_{\text{m,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i S_{\text{m},i}^{\bullet} - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad (6.7)$$

$$G_{\text{m,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i G_{\text{m},i}^{\bullet} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad (6.8)$$

$$F_{\text{m,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i F_{\text{m},i}^{\bullet} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i. \quad (6.9)$$

### 6.1.2. Ideální směs ideálních plynů

Zvláštním případem ideální směsi je ideální směs plynů, jejíž všechny složky se řídí stavovou rovnicí ideálního plynu. Rovnice (6.2) pak přechází na

$$V_m = RT/p. \quad (6.10)$$

Při výpočtu molárních termodynamických veličin ideální směsi ideálních plynů vycházíme buď z vlastností plynu za teploty a tlaku systému a pak platí rovnice (6.3) až (6.9), nebo -častěji- vycházíme z vlastností plynu za teploty systému a standardního tlaku a pak platí

$$H_{\text{m,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i H_{\text{m},i}^o, \quad (6.11)$$

$$U_{\text{m,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i U_{\text{m},i}^o, \quad (6.12)$$

$$C_{\text{vm,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i C_{\text{vm},i}^o, \quad (6.13)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 152 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



$$C_{\text{pm,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i C_{\text{pm},i}^o, \quad (6.14)$$

$$S_{\text{m,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i S_{m,i}^o - R \ln(p/p_{st}) - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad (6.15)$$

$$G_{\text{m,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i G_{m,i}^o + RT \ln(p/p_{st}) + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad (6.16)$$

$$F_{\text{m,id.směs}} = \sum_{i=1}^k x_i F_{m,i}^o + RT \ln(p/p_{st}) + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i. \quad (6.17)$$

### Příklad:

Jsou-li molární veličiny v rovnicích (6.3) - (6.9) a (6.11) - (6.17) molárními veličinami ideální směsi ideálních plynů pro danou teplotu, tlak a složení, pak musí obě sady rovnic vést ke stejnému výsledku. Dokažte, že různost zápisu je způsobena přepočtem z různých standardních stavů.

**Řešení:** Protože entalpie a vnitřní energie ideálního plynu jsou pouze funkcemi teploty (viz 3.5.3, 3.5.2), platí

$$\begin{aligned} H_{m,i}^{\bullet}(T,p) &= H_{m,i}^o(T,p_{st}), \\ U_{m,i}^{\bullet}(T,p) &= U_{m,i}^o(T,p_{st}), \end{aligned}$$

Entropie ideálního plynu na tlaku závisí a pro její přepočet platí (viz 3.5.4)

$$S_{m,i}^{\bullet}(T,p) = S_{m,i}^o(T,p_{st}) - R \ln(p/p_{st}).$$

Z definičních rovnic (3.12) a (3.14) získáme přepočet pro F a G.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 153 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 6.2. Integrální veličiny

Pro většinu běžných směsí předpoklad ideální směsi (6.1) neplatí. Pro popis změn termodynamických veličin při míšení pak používáme směšovací, dodatkové nebo rozpouštěcí veličiny.

### 6.2.1. Směšovací veličiny

Změnu molární termodynamické veličiny  $Y_m$ , která doprovází vznik směsi z čistých látek v téže fázi za konstantní teploty a tlaku nazýváme molární směšovací veličinou

$$\Delta Y^M = Y_m - \sum_{i=1}^k x_i Y_{m,i}^\bullet . \quad (6.18)$$

- Pro ideální směs (viz 6.1) platí

$$\Delta V^M = 0, \quad (6.19)$$

$$\Delta H^M = 0, \quad (6.20)$$

$$\Delta U^M = 0, \quad (6.21)$$

$$\Delta C_v^M = 0, \quad (6.22)$$

$$\Delta C_p^M = 0, \quad (6.23)$$

$$\Delta S^M = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i , \quad (6.24)$$

$$\Delta G^M = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i , \quad (6.25)$$

$$\Delta F^M = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i . \quad (6.26)$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 154 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

### Příklad:

U směsi, která obsahuje 40 mol. % acetonu (1) a 60 mol. % benzenu (2), byl při teplotě 25 °C a normálním tlaku zjištěn molární objem  $V_m = 83,179 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Jsou-li molární objemy čistých látek rovny  $V_{m,1}^\bullet = 73,936 \text{ cm}^3/\text{mol}$  a  $V_{m,2}^\bullet = 89,412 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , vypočtete směšovací objem u této směsi.

**Řešení:** Dosazením do vztahu (6.18) pro objem dostaneme  $\Delta V^M = 83,179 - 0,4 \cdot 73,936 - 0,6 \cdot 89,412 = -0,0426 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

### Poznámka:

Povšimněte si, že ačkoliv hodnotu pro entalpii, vnitřní energii, Helmholtzovu energii a Gibbsovu energii směsi nelze určit absolutně, lze určit absolutně jejich směšovací veličiny.

## 6.2.2. Dodatkové veličiny

Vedle směšovacích veličin se používají **dodatkové veličiny**, kdy vlastnosti směsi jsou vztaženy k vlastnostem ideální směsi (viz 6.1). Molární dodatkové veličiny jsou definovány relací

$$\Delta Y^E = Y_m - Y_{m,\text{id.směs}}, \quad (6.27)$$

kde  $Y_{m,\text{id.směs}}$  je odpovídající molární termodynamická veličina určená na základě relace platné pro ideální směs (6.2) až (6.9).

Symbolika : Horní index <sup>E</sup>, označující dodatkové veličiny, vznikl z anglického excess. Mezi směšovacími a dodatkovými veličinami platí následující relace

$$\Delta V^E = \Delta V^M, \quad (6.28)$$

$$\Delta H^E = \Delta H^M, \quad (6.29)$$

$$\Delta U^E = \Delta U^M, \quad (6.30)$$

$$\Delta C_v^E = \Delta C_v^M, \quad (6.31)$$

$$\Delta C_p^E = \Delta C_p^M, \quad (6.32)$$

$$\Delta S^E = \Delta S^M + R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad (6.33)$$

$$\Delta G^E = \Delta G^M - RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i, \quad (6.34)$$

$$\Delta F^E = \Delta F^M - RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i. \quad (6.35)$$

### 6.2.3. Rozpouštěcí teplo (integrální)

Rozpouštěcí teplo je definováno vztahem

$$\Delta H_{rozp,i} = \frac{Q}{n_i}, \quad [T, p], \quad (6.36)$$

kde  $Q$  je teplo vyměněné s okolím, které doprovází rozpouštění  $n_i$  mol látky  $i$  v  $n_r$  molech rozpouštědla za specifikované teploty a tlaku.

#### Poznámka:

Takto definované rozpouštěcí teplo se někdy nazývá **integrální**, aby nedocházelo k záměně s diferenciálním rozpouštěcím teplem složky (viz **6.3.5**).

$\Delta H_{rozp,i}$  závisí na teplotě  $T$ , tlaku  $p$  a složení vzniklé směsi.

**Závislost integrálního rozpouštěcího tepla na složení** se vyjadřuje dvěma způsoby:

a) pomocí relativního množství rozpouštědla  $n_{rel}$

$$n_{rel} = \frac{n_r}{n_i} \quad (6.37)$$

a rozpouštěcí teplo  $\Delta H_{rozp,i}$  definujeme jako množství tepla, které doprovází rozpouštění 1 molu látky v  $n_{rel}$  molech rozpouštědla;

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 156 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

b) pomocí molality  $\underline{m}_i$  rozpuštěné látky ve vzniklé směsi.

### Příklad:

Při rozpouštění 0,2 mol  $\text{NH}_3(\text{g})$  v 54,045 g  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  při  $25^\circ\text{C}$  a tlaku 101,325 kPa bylo zjištěno, že do okolí přešlo teplo 6870 J. Určete rozpouštěcí teplo amoniaku a  $n_{\text{rel}}$ .

**Řešení:** Ze zadání plyne, že  $Q = -6870$  J. Dosazením do (6.36) dostaneme

$$\Delta H_{\text{rozp}, \text{NH}_3} = \frac{-6870}{0,2} = -34350 \text{ J/mol}.$$

Relativní množství rozpouštědla je podle (6.37)

$$n_{\text{rel}} = \frac{54,045/18,015}{0,2} = 15.$$

**Výpočet entalpie binární směsi z rozpouštěcího tepla** Označíme-li indexem 1 rozpouštědlo a indexem 2 rozpuštěnou látku, platí

$$H = n_{\text{rel}} H_{m,1}^\bullet + H_{m,2}^\otimes + \Delta H_{\text{rozp},2}, \quad (6.38)$$

kde  $H$  je entalpie směsi a  $H_{m,2}^\otimes$  je molární entalpie čisté látky 2.

Symbolika : Horním indexem  $^\otimes$  zde označujeme čistou látku, která může být před rozpouštěním za dané teploty a tlaku v jiné fázi než je směs.

**Vztahy mezi rozpouštěcím teplem a směšovací entalpií pro binární směs**

V případě, že je čistá látka 2 ve stejné fázi jako směs, tedy  $H_{m,2}^\otimes = H_{m,2}^\bullet$ , platí

$$\Delta H^M = \Delta H^E = \frac{\Delta H_{\text{rozp},2}}{n_{\text{rel}} + 1}, \quad (6.39)$$

$$\Delta H_{\text{rozp},2} = \frac{\Delta H^M}{x_2}. \quad (6.40)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 157 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Smícháme-li 4,607 g ( $\equiv$  0,1 mol) ethanolu s 88,273 g ( $\equiv$  4,9 mol) vody při teplotě 25°C a tlaku 101,325 kPa, přejde do okolí 980 J tepla. Vypočtete rozpouštěcí teplo ethanolu a směšovací entalpii.

**Řešení:** Dosazením do (6.36) a (6.39) získáme

$$\Delta H_{rozp} = \frac{-980}{0,1} = -9800 \text{ J/mol}.$$

$$\Delta H^M = \frac{-9800}{4,9/0,1 + 1} = -196 \text{ J/mol}.$$

### Poznámka:

Je nutno upozornit, že směšovací entalpie  $\Delta H^M$  se vztahuje na 1 mol směsi, zatímco rozpouštěcí teplo na 1 mol rozpuštěné látky.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 158 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 6.3. Diferenciální veličiny

Mimo integrálních veličin, popisujících směs jako celek, se používá diferenciálních veličin, popisujících jednotlivé složky směsi.

### 6.3.1. Parciální molární veličiny

Pro obecný popis chování složek směsi se používají nejčastěji **parciální molární veličiny**. Pro libovolnou extenzivní termodynamickou veličinu  $Y$  je definována parciální molární veličina vztahem

$$\bar{Y}_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}. \quad (6.41)$$

#### Poznámka:

Podle této definice jsou parciální molární veličiny vztaheny na 1 mol  $i$ -té složky, pro jednoduchost však vynecháváme spodní index  $m$ .

### 6.3.2. Vlastnosti parciálních molárních veličin

**Vztahy mezi systémovými a parciálními molárními veličinami**

Pro  $k$ -složkovou směs platí:

$$Y_m = \sum_{i=1}^k x_i \bar{Y}_i \quad \text{resp.} \quad Y = \sum_{i=1}^k n_i \bar{Y}_i. \quad (6.42)$$

**Gibbsova-Duhemova rovnice**

$$\sum_{i=1}^k x_i \left( \frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial x_j} \right)_{T,p,x_{j \neq i}} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, k-1. \quad (6.43)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 159 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Poznámka:

Tento vztah je termodynamickou vazbou mezi parciálními molárními veličinami; lze ho použít k testování správnosti naměřených parciálních molárních dat nebo k výpočtu jedné parciální molární veličiny, známe-li ostatní.

### Vzájemné vztahy mezi parciálními molárními veličinami

Mezi parciálními molárními veličinami platí analogické relace jako mezi veličinami systémovými, tj. například

$$\overline{H}_i = \overline{U}_i + p \overline{V}_i, \quad (6.44)$$

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T \overline{S}_i. \quad (6.45)$$

### Příklad:

Při teplotě 400 K a tlaku 10 MPa pro určitou látku platí:  $\overline{V}_i = 280 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\overline{H}_i = -1000 \text{ J/mol}$ ,  $\overline{S}_i = 250 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Na základě těchto údajů vypočtete parciální molární vnitřní energii a parciální molární Gibbsovu energii.

**Řešení:** Dosazením do (6.44) a (6.45) získáme

$$\overline{U}_i = \overline{H}_i - p \overline{V}_i = -1000 - 10 \cdot 280 = -3800 \text{ J/mol},$$

$$\overline{G}_i = \overline{H}_i - T \overline{S}_i = -1000 - 400 \cdot 250 = -101000 \text{ J/mol}.$$

### Parciální molární veličiny ideální směsi

Ze vztahů (6.2) až (6.9) získáme

$$\overline{V}_{i,\text{id.směs}} = V_{m,i}^{\bullet}, \quad (6.46)$$

$$\overline{H}_{i,\text{id.směs}} = H_{m,i}^{\bullet}, \quad (6.47)$$

$$\overline{U}_{i,\text{id.směs}} = U_{m,i}^{\bullet}, \quad (6.48)$$

$$\overline{S}_{i,\text{id.směs}} = S_{m,i}^{\bullet} - R \ln x_i, \quad (6.49)$$

$$\overline{G}_{i,\text{id.směs}} = G_{m,i}^{\bullet} + RT \ln x_i, \quad (6.50)$$

$$\overline{F}_{i,\text{id.směs}} = F_{m,i}^{\bullet} + RT \ln x_i. \quad (6.51)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 160 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



### 6.3.3. Určování parciálních molárních veličin

Při určování parciálních molárních veličin reálné směsi vycházíme

- Z příslušných systémových veličin aplikací **definičního vztahu** (6.41).
- Ze **závislosti molárních veličin**  $Y_m$  na molárním zlomku

V tomto případě u binárního systému pro parciální molární veličiny  $\bar{Y}_1$  a  $\bar{Y}_2$  platí vztahy

$$\bar{Y}_1 = Y_m + x_2 \left( \frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T,p}, \quad \bar{Y}_2 = Y_m - x_1 \left( \frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T,p}. \quad (6.52)$$

#### Poznámka:

Obrázek 6.1 ukazuje, proč se grafická verze této metody nazývá metodou úseků.

- Ze závislosti **dotankových veličin** na molárním zlomku

V tomto případě pro binární směs platí

$$\bar{Y}_1 = \bar{Y}_{1,\text{id.směs}} + \Delta Y^E + x_2 \left( \frac{\partial \Delta Y^E}{\partial x_1} \right)_{T,p}, \quad (6.53)$$

$$\bar{Y}_2 = \bar{Y}_{2,\text{id.směs}} + \Delta Y^E - x_1 \left( \frac{\partial \Delta Y^E}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (6.54)$$

a  $\bar{Y}_{i,\text{id.směs}}$  jsou určeny vztahy (6.46) až (6.51).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 161 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Závislost molárního objemu směsi acetonu a benzenu na složení je při teplotě 25 °C vystižena rovnicí

$$V_m = 73,936 x_1 + 89,412(1 - x_1) - 0,272 x_1(1 - x_1) \text{ cm}^3/\text{mol},$$

kde  $x_1$  je molární zlomek acetonu. Určete parciální molární objemy obou složek při této teplotě a  $x_1 = 0,4$ .

**Řešení:** Pro  $x_1 = 0,4$  dostaneme

$$\begin{aligned} V_m &= 0,4 \cdot 73,936 + 0,6 \cdot 89,412 - 0,4 \cdot 0,6 \cdot 0,272 = 83,156 \text{ cm}^3/\text{mol}, \\ \frac{\partial V_m}{\partial x_1} &= 73,936 - 89,412 - 0,272 \cdot (1 - 2 \cdot 0,4) = -15,530 \text{ cm}^3/\text{mol}. \end{aligned}$$

Dosadíme do (6.52)  $\bar{V}_1 = 83,156 + 0,6 \cdot (-15,530) = 73,838 \text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $\bar{V}_2 = 89,368 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

### 6.3.4. Dodatkové parciální molární veličiny

Pro reálné směsi se někdy používají dodatkové parciální molární veličiny

$$\bar{Y}_i^E = \bar{Y}_i - \bar{Y}_{i,\text{id.směs}}. \quad (6.55)$$

U ideální směsi jsou tedy všechny veličiny  $\bar{Y}_i^E$  rovny nule. U reálných směsí je jejich velikost mírou neidealit směsi. Vztahy pro  $\bar{Y}_i^E$  pak získáme ze vztahů pro parciální molární veličiny podle (6.41) odečtením (6.46) až (6.51).

### Příklad:

Dokažte, že dodatková parciální molární Gibbsova energie  $\bar{G}_i^E$  je parciální molární veličinou k dodatkové Gibbsově energii  $\Delta G^E$ .

**Řešení:** Vyjdeme z definičního vztahu (6.27)

$$\begin{aligned}\Delta G^E &= G_m - G_{m,\text{id.směs}} \\ &= \sum_{i=1}^k x_i \bar{G}_i - \sum_{i=1}^k x_i G_{m,i}^\bullet - \sum_{i=1}^k x_i RT \ln x_i \\ &= \sum_{i=1}^k x_i (\bar{G}_i - G_{m,i}^\bullet - RT \ln x_i) \\ &= \sum_{i=1}^k x_i \bar{G}_i^E\end{aligned}$$

Vynásobením  $n$  na obou stranách a následným derivováním získáme

$$\bar{G}_i^E = \left( \frac{\partial n \Delta G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq i},$$

což je definiční vztah parciální molární veličiny (viz 6.41).

### 6.3.5. Diferenciální rozpouštěcí a zředovací teplo

Označíme-li v  $k$ -složkové směsi rozpouštědlo jako složku 1, definujeme

- **diferenciální rozpouštěcí teplo** látky  $i$  ( $i > 1$ ) vztahem

$$\bar{H}_i^\otimes = \bar{H}_i - H_{m,i}^\otimes \quad (6.56)$$

#### Poznámka:

Je-li čistá rozpouštěná látka ve stejné fázi jako směs, tj.  $H_{m,i}^\otimes = H_{m,i}^\bullet$ , pak diferenciální rozpouštěcí teplo látky je rovno její dodatkové parciální molární entalpii  $\bar{H}_i^\otimes = \bar{H}_i^E$ .

- **diferenciální zředovací teplo**, což je název používaný pro dodatkovou partiální molární entalpii rozpouštědla, vztahem

$$\overline{H}_1^E = \overline{H}_1 - H_{m,1}^\bullet. \quad (6.57)$$

### Poznámka:

Diferenciální rozpouštěcí teplo závisí na koncentraci roztoku. Na počátku rozpouštění, tedy při rozpouštění látky v čistém rozpouštědle, bývá toto teplo označováno jako **první diferenciální rozpouštěcí teplo**; při rozpouštění v téměř nasyceném roztoku je odpovídající teplo označováno jako **poslední diferenciální rozpouštěcí teplo**.

- Přepočty mezi integrálními a diferenciálními tepley:

známe-li  $\Delta H^M(x_1)$  nebo  $\Delta H_{rozp,2}(n_{rel})$  je možno ze vztahů (6.36) - (6.40) pro binární směs odvodit

$$\overline{H}_1^E = \Delta H^M + x_2 \left( \frac{\partial \Delta H^M}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial \Delta H_{rozp,2}}{\partial n_{rel}} \right)_{T,p}, \quad (6.58)$$

$$\overline{H}_2^\otimes = \Delta H^M - x_1 \left( \frac{\partial \Delta H^M}{\partial x_1} \right)_{T,p}, \quad (6.59)$$

$$= \Delta H_{rozp,2} - n_{rel} \left( \frac{\partial \Delta H_{rozp,2}}{\partial n_{rel}} \right)_{T,p}. \quad (6.60)$$

### Poznámka:

$\overline{H}_i^E$  je (viz předchozí příklad) partiální molární veličinou k  $\Delta H^E$ . Pro veličiny definované 1. větou termodynamickou však platí  $\Delta Y^E = \Delta Y^M$  (viz 6.2.2).

Vzájemné relace mezi integrálním rozpouštěcím teplem a diferenciálními rozpouštěcími tepley jsou znázorněny na obrázku 6.2.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 164 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

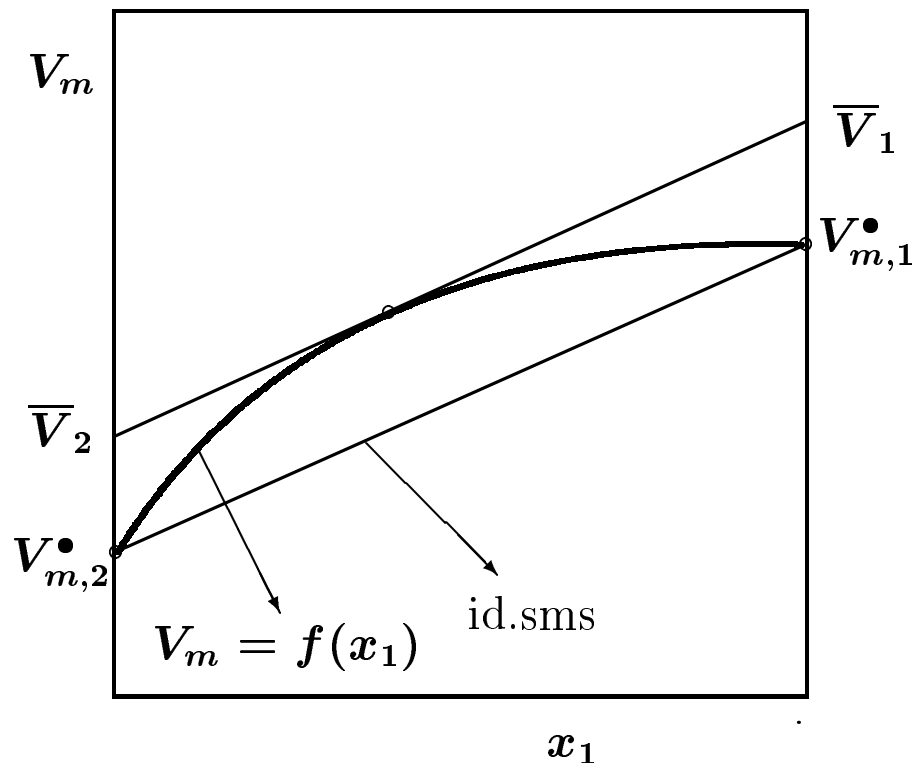
Konec

**Příklad:**

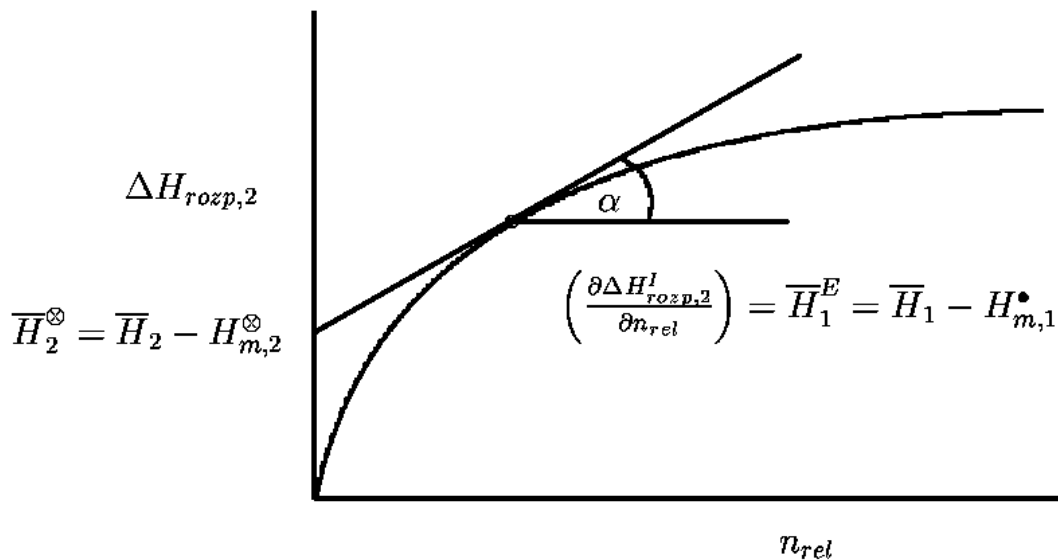
Závislost směšovací entalpie směsi ethanolu a vody na složení má při teplotě 298 K v bodě  $x_1 = 0,17$  (molární zlomek ethanolu) minimální hodnotu rovnu -783 J/mol. Vypočtěte při tomto složení diferenciální rozpouštěcí teplo ethanolu.

**Řešení:** Protože v minimu je  $(\partial \Delta H^M / \partial x_1) = 0$ , lze ze vztahu (6.58) získat  $\overline{H}_1^E = -783 + (1 - 0,17) \cdot (0) = -783 \text{ J/mol}$ .

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[◀◀](#) [▶▶](#)[◀](#) [▶](#)[Strana 165 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)



Obr. 6.1: Grafické určování parciálního molárního objemu metodou úseků. Silná čára popisuje závislost molárního objemu  $V_m$  na molárním zlomku  $x_1$  složky 1. Úseky, které vytíná tečna k této závislosti na vertikálách pro  $x_1 = 0$  a  $x_1 = 1$ , určují parciální molární objemy složek  $\bar{V}_2$  a  $\bar{V}_1$ .  $V_{m,1}^\bullet$  a  $V_{m,2}^\bullet$  jsou objemy čistých složek 1 a 2. Úsečka, jež je spojuje, popisuje závislost molárního objemu ideální směsi na molárním zlomku.



Obr. 6.2: Závislost integrálního rozpouštěcího tepla na relativním množství rozpouštědla. Směrnice tečny udává diferenciální zředovací teplo. Úsek na svislé ose je roven diferenciálnímu rozpouštěcímu teplu.

## 6.4. Termodynamika otevřeného systému a chemický potenciál

### 6.4.1. Termodynamické veličiny u otevřeného systému

U otevřeného systému (viz **1.1.3**) neplatí I.věta termodynamická a Gibbsovy rovnice ve tvaru definovaném v **3.4.1**, ale v rozšířeném tvaru

$$dU = TdS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.61)$$

$$dH = TdS + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.62)$$

$$dF = -SdT - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.63)$$

$$dG = -SdT + V dp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (6.64)$$

kde  $\mu_i$  jsou **chemické potenciály** složek v systému.

### 6.4.2. Chemický potenciál

Z rovnic (6.64) a (6.41) vyplývá, že chemický potenciál je totožný s parciální molární Gibbsovou energií složky

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \bar{G}_i. \quad (6.65)$$

Z rovnic (6.61) až (6.64) však zároveň plyne, že musí platit

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}. \quad (6.66)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 168 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



### Poznámka:

Protože se v těchto případech jedná o derivace při konstantních přirozených proměnných a nikoli za konstantní teploty a tlaku, nejde o parciální molární veličiny.

- Závislost chemického potenciálu na teplotě

Platí

$$\mu_i(T_2) = \mu_i(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n} dT, \quad (6.67)$$

kde  $\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n}$  získáme derivací rovnice (3.41) podle  $n_i$ .

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n} = \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{p,n} = -\bar{S}_i. \quad (6.68)$$

- Závislost chemického potenciálu na tlaku

Platí

$$\mu_i(p_2) = \mu_i(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} dp, \quad (6.69)$$

kde

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{p,n} = \left( \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \bar{V}_i. \quad (6.70)$$

*Symbolika* : Spodní index  $n$  zdůrazňuje, že se jedná o změnu za konstantních látkových množství všech složek a tedy i za konstantního složení.

- Závislost chemického potenciálu na složení  
Chemický potenciál se zapisuje jako součet dvou členů

$$\mu_i = \mu_i^{st} + RT \ln a_i, \quad (6.71)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 169 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

z nichž první,  $\mu_i^{st}$ , standardní chemický potenciál složky (viz **6.5.3**) na složení nezávisí. Závislá na složení je aktivita  $i$ -té složky ve směsi,  $a_i$  (viz **6.5.4**) ve druhém členu rovnice.

Pro volbu standardního stavu (viz **6.5.3**) čisté složky za teploty a tlaku systému je  $\mu_i^{st} = \mu_i^\bullet$  a platí

$$\mu_i(T, p, x_1, \dots, x_{k-1}) = \mu_i^\bullet(T, p) + RT \ln a_i \quad (6.72)$$

$$= \mu_i^\bullet(T, p) + RT \ln \frac{f_i(T, p, x_1, \dots, x_{k-1})}{f_i^\bullet(T, p)} \quad (6.73)$$

$$= \mu_i^\bullet(T, p) + RT \ln x_i \gamma_i(T, p, x_1, \dots, x_{k-1}), \quad (6.74)$$

kde  $\gamma_i$  je aktivitní koeficient  $i$ -té složky v  $k$ -složkové směsi (viz **6.5.5**) a  $f_i$  označuje fugacitu téže složky ve směsi. (viz **6.5.1**).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 170 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 6.5. Fugacita a aktivita

### 6.5.1. Fugacita

V oddílu **3.2.6** byla definována fugacita čisté látky. Pro směsi je fugacita složky definována vztahem

$$f_i = p_{st} \exp \left( \frac{\bar{G}_i - G_{m,i}^o}{RT} \right) = p_{st} \exp \left( \frac{\mu_i - G_{m,i}^o}{RT} \right). \quad (6.75)$$

Hlavní jednotka: Pa.

- Závislost fugacity na teplotě

Platí

$$\ln f_i(T_2) = \ln f_i(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p,n} dT, \quad (6.76)$$

kde

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p,n} = -\frac{\bar{H}_i - H_i^o}{RT^2}. \quad (6.77)$$

- Závislost fugacity na tlaku

Platí

$$\ln f_i(p_2) = \ln f_i(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_{T,n} dp, \quad (6.78)$$

kde

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{\bar{V}_i}{RT}. \quad (6.79)$$

- Pro ideální směs ideálních plynů (viz **6.1.2**) platí

$$f_i = p_i = x_i p. \quad (6.80)$$

Fugacita  $i$ -té složky ve směsi je v tomto případě rovna jejímu parciálnímu tlaku.

- Pro ideální směs reálných tekutin (viz 6.1) platí

$$f_i = x_i f_i^\bullet. \quad (6.81)$$

Fugacitu  $i$ -té složky ve směsi lze vypočítat z fugacity čisté  $i$ -té složky. Vztah (6.81) se nazývá **Lewisovo-Randallovo pravidlo**.

- Pro reálnou směs platí

$$f_i = \phi_i x_i p, \quad (6.82)$$

kde  $\phi_i$  je fugacitní koeficient (viz 6.5.2).

## 6.5.2. Fugacitní koeficient

**Fugacitní koeficient** (viz 3.2.7)  $i$ -té složky ve směsi je definován vztahem

$$\phi_i = \frac{f_i}{p x_i}. \quad (6.83)$$

Jednotka: bezrozměrná veličina.

**Závislost fugacitního koeficientu na teplotě**

Platí

$$\ln \phi_i(T_2) = \ln \phi_i(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial T} \right)_{p,n} dT, \quad (6.84)$$

kde

$$\left( \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial T} \right)_{p,n} = - \frac{\bar{H}_i - H_i^\circ}{RT^2}. \quad (6.85)$$

**Závislost fugacitního koeficientu na tlaku**

Platí

$$\ln \phi_i(p_2) = \ln \phi_i(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial p} \right)_{T,n} dp, \quad (6.86)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 172 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde

$$\left(\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p}. \quad (6.87)$$

### Příklad:

Vypočítejte fugacitní koeficient a fugacitu oxidu uhličitého v ekvimolární směsi s vodíkem při teplotě 30°C a tlaku 1 MPa, platí-li pro tuto směs stavová rovnice

$$V_m = RT/p + B_{11} x_1^2 + B_{22} x_2^2 + 2B_{12} x_1 x_2,$$

kde  $x_1$  je molární zlomek oxidu uhličitého a  $x_2$  vodíku. Druhé viriální koeficienty mají tyto hodnoty:  $B_{11} = -119 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $B_{22} = 14 \text{ cm}^3/\text{mol}$  a  $B_{12} = -1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

**Řešení:** K výpočtu fugacitního koeficientu využijeme rovnice (6.86). Potřebný parciální molární objem oxidu uhličitého získáme ze stavové rovnice a vztahu (6.52).

$$\bar{V}_1 = RT/p + (2B_{12} - B_{22} - B_{11})x_1^2 + B_{11}.$$

Integrací (6.86) získáme

$$\begin{aligned} \ln \phi_1 &= \int_0^p (\bar{V}_1/(RT) - 1/p) dp = \\ &= [(2B_{12} - B_{22} - B_{11})x_1^2 + B_{11}]p/(RT) = \\ &= [(-2 - 14 + 119) \cdot 0,5^2 - 119] \cdot 1/(8,314 \cdot 303) = \\ &= -0,026. \end{aligned}$$

Odtud  $\phi_1 = 0,974$  a pro fugacitu oxidu uhličitého platí

$$f_1 = \phi_1 p x_1 = 0,974 \cdot 0,5 = 0,487 \text{ MPa}.$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 173 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Ideální směs

V případě ideální směsi (viz **6.1**) platí **Lewisovo - Randallovo pravidlo**

$$\phi_i = \phi_i^\bullet, \quad (6.88)$$

tj. fugacitní koeficient nezávisí na složení, ale pouze na teplotě a tlaku. Pro ideální směs ideálních plynů (viz **6.1.2**) pak platí

$$\phi_i = 1. \quad (6.89)$$

### 6.5.3. Standardní stavy

Ve vztahu (6.71) je třeba k určení  $\mu_i^{st}$  zvolit **standardní** nebo též **referenční** stav složky směsi. Tato volba je v zásadě libovolná, z praktických důvodů se však nejčastěji volí následující standardní stavy.

#### Směsi plynů

Pro složky v plynné fázi se používá *standardní stav ideálního plynu při standardním tlaku*. Při této volbě je  $\mu_i^{st}$  je chemický potenciál čisté látky  $i$  ve stavu ideálního plynu při teplotě směsi a standardním tlaku, obvykle  $p_{st} = 101\,325\text{ Pa}$ .

#### Směsi kapalin a pevných látek

Pro složky v kapalně nebo pevné fázi se používá *standardní stav čisté látky za teploty a tlaku systému*.  $\mu_i^{st}$  je chemický potenciál čisté látky  $i$ , která je při teplotě a tlaku směsi ve stejném skupenském stavu jako směs.

#### Zředěné roztoky

Pro složky přítomné ve směsích v malém množství (např. ionty solí ve vodných roztocích nebo plyny rozpuštěné v kapalinách) se volí některý ze tří následujících standardních stavů.

a) *Standardní stav hypotetické čisté látky při nekonečném zředění*.

$\mu_i^{st}$  je chemický potenciál složky  $i$  získaný lineární extrapolací závislosti  $\mu_i = f(\ln x_i)$  z oblasti velmi nízkých koncentrací na hodnotu při  $x_i = 1$  (tj. hypotetickou čistou látku).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 174 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

b) *Standardní stav jednotkové molární koncentrace.*

$\mu_i^{st}$  je chemický potenciál složky  $i$  získaný lineární extrapolací závislosti  $\mu_i = f(\ln c_i)$  z oblasti velmi nízkých koncentrací na hodnotu při  $c_i = c_{st} = 1 \text{ mol/dm}^3$ .

c) *Standardní stav jednotkové molality.*

$\mu_i^{st}$  je chemický potenciál složky  $i$  získaný lineární extrapolací závislosti  $\mu_i = f(\ln m_i)$  z oblasti velmi nízkých koncentrací na hodnotu při  $m_i = m_{st} = 1 \text{ mol/kg}$ .

Stejné standardní stavy jako pro chemický potenciál se používají pro jeho derivace podle teploty a tlaku, tj. entropii a objem, viz (6.68) a (6.70), a ostatní termodynamické veličiny, například entalpii nebo fugacitu.

Symbolika : Hodnoty termodynamických veličin ve standardním stavu ideálního plynu při standardním tlaku značíme horním indexem  $^o$ , např.  $H_{m,i}^o, S_{m,i}^o, \dots$

Hodnoty termodynamických veličin ve standardním stavu čisté složky za teploty a tlaku systému značíme horním indexem  $^\bullet$ , např.  $H_{m,i}^\bullet, S_{m,i}^\bullet, \dots$

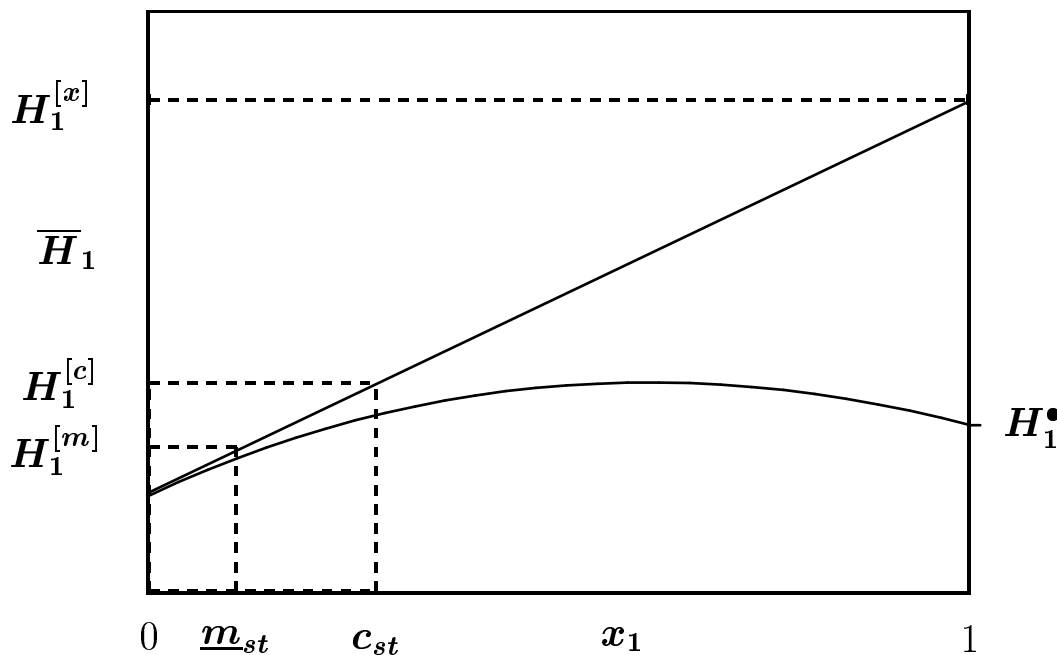
Hodnoty termodynamických veličin ve standardním stavu hypotetické čisté látky při nekonečném zředění budeme značit horním indexem  $^{[x]}$ , například  $H_{m,i}^{[x]}, S_{m,i}^{[x]}, \dots$

Hodnoty termodynamických veličin ve standardním stavu jednotkové molární koncentrace budeme značit horním indexem  $^{[c]}$ , např.  $H_{m,i}^{[c]}, S_{m,i}^{[c]}, \dots$

Hodnoty termodynamických veličin ve standardním stavu jednotkové molality budeme značit horním indexem  $^{[m]}$ , např.  $H_{m,i}^{[m]}, S_{m,i}^{[m]}, \dots$

Pozor: pro aktivitu a aktivitní koeficient se však symboly  $a_i^{[x]}, a_i^{[c]}, a_i^{[m]}, \gamma_i^{[x]}, \gamma_i^{[c]}, \gamma_i^{[m]}$  používají v jiném významu, viz 6.5.4, 6.5.5 !

Na obrázku 6.3 jsou znázorněny standardní hodnoty entalpie složky 1 v binární směsi.



Obr. 6.3: Definice standardních stavů pro složku 1 dvousložkové směsi. Čára, končící v bodě  $H_1^\bullet$  je závislost parciální molární entalpie na složení a přímka je její tečna v bodě  $x_1 = 0$ .  $H_1^\bullet$  je standardní entalpie čisté složky.  $H_1^{[x]}$  je standardní entalpie ve standardním stavu hypotetické čisté složky při nekonečném zředění,  $H_1^{[c]}$  je standardní entalpie ve stavu jednotkové molární koncentrace a  $H_1^{[m]}$  je standardní entalpie ve stavu jednotkové molality.



#### 6.5.4. Aktivita

Aktivita  $i$ -té složky ve směsi je definována vztahem

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{st}}, \quad (6.90)$$

kde  $f_i^{st}$  je fugacita ve zvoleném standardním stavu (viz **6.1.2**).

Jednotka: bezrozměrná veličina.

Ze vztahu pro fugacitu (**6.75**) vyplývá alternativní definice aktivity

$$a_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^{st}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\bar{G}_i - G_{m,i}^{st}}{RT}\right). \quad (6.91)$$

- Závislost aktivity na teplotě

Platí

$$\ln a_i(T_2) = \ln a_i(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{p,n} dT, \quad (6.92)$$

kde

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{p,n} = -\frac{\bar{H}_i - H_i^{st}}{RT^2}. \quad (6.93)$$

- Závislost aktivity na tlaku

Platí

$$\ln a_i(p_2) = \ln a_i(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p}\right)_{T,n} dp, \quad (6.94)$$

kde

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \frac{\bar{V}_i - V_i^{st}}{RT}. \quad (6.95)$$

- Závislost aktivity na složení

Aktivitu lze zapsat jako součin bezrozměrné koncentrace ( $x_i, c_i/c_{st}, \underline{m}_i/\underline{m}_{st}$ ) a aktivitního koeficientu (viz **6.5.5**), který je funkcí teploty, tlaku a složení.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 177 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- Pro standardní stav čisté složky za teploty a tlaku soustavy platí

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} a_i / x_i = 1. \quad (6.96)$$

Z tohoto vztahu plyne, že při dané volbě standardního stavu můžeme u složky, která ve směsi převládá, nahradit aktivitu molárním zlomkem.

- Pro standardní stavy nekonečného zředění platí

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{a_i^{[x]}}{x_i} = 1, \quad (6.97)$$

$$\lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{a_i^{[c]} c_{st}}{c_i} = 1, \quad (6.98)$$

$$\lim_{m_i \rightarrow 0} \frac{a_i^{[m]} \underline{m}_{st}}{\underline{m}_i} = 1. \quad (6.99)$$

Z těchto limit plyne, že při volbě standardních stavů nekonečného zředění můžeme u složky, která je v roztoku silně zředěná, nahradit aktivitu příslušnou koncentrační veličinou.

- Pro ideální směs je aktivita rovna bezrozměrné koncentraci ( $x_i, c_i / c_{st}$  nebo  $\underline{m}_i / \underline{m}_{st}$ ) pro libovolné složení.

### Příklad:

Směs benzenu a toluenu se chová v kapalně fázi jako ideální směs. Určete aktivitu benzenu ve směsi, která vznikne smícháme-li 1 mol benzenu s 9 moly toluenu při 25°C.

**Řešení:** Molární zlomek benzenu a jeho aktivita bude :

$$x_{benzen} = 1 / (1 + 9) = 0,1, \quad a_{benzen} = 0,1.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 178 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Směs lehké a těžké vody se v kapalně fázi chová ideálně. Vypočtete aktivity těžké vody  $a_{D_2O}$ ,  $a_{D_2O}^{[x]}$  a  $a_{D_2O}^{[m]}$  u směsi, která vznikne přidáním 1 g  $D_2O$  k 500 g  $H_2O$ .

**Řešení:** Nejdříve vypočteme molární zlomek a molalitu těžké vody

$$x_{D_2O} = \frac{1/20,027}{500/18,015 + 1/20,027} = 0,001796,$$

$$\underline{m}_{D_2O} = \frac{1/20,027}{0,5} = 0,09987 \text{ mol/kg}.$$

Aktivity těžké vody v uvedené směsi budou

$$a_{D_2O} = a_{D_2O}^{[x]} = x_{D_2O} = 0,001796,$$

$$a_{D_2O}^{[m]} = \frac{\underline{m}_{D_2O}}{\underline{m}_{st}} = 0,09987.$$

## 6.5.5. Aktivitní koeficient

Hodnota **aktivitního koeficientu** závisí na zvoleném standardním stavu. Nejčastěji se používají tyto aktivitní koeficienty

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}, \quad (6.100)$$

$$\gamma_i^{[x]} = \frac{a_i^{[x]}}{x_i}, \quad (6.101)$$

$$\gamma_i^{[c]} = \frac{a_i^{[c]}}{c_i/c_{st}}, \quad (6.102)$$

$$\gamma_i^{[m]} = \frac{a_i^{[m]}}{\underline{m}_i/\underline{m}_{st}}. \quad (6.103)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 179 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Jednotka: bezrozměrná veličina.

### Příklad:

U roztoku sacharosy (2) ve vodě (1), který při 100°C obsahuje 1 mol.% sacharosy, platí:  $\gamma_2 = 0,0064$ ,  $\gamma_2^{[x]} = 1,108$  a  $\gamma_2^{[m]} = 1,097$ . Vypočtěte příslušné hodnoty aktivit.

**Řešení:** Molalita sacharosy v uvedeném roztoku je

$$\underline{m}_2 = \frac{1000}{18,015} \frac{0,01}{0,99} = 0,5607 \text{ mol/kg}$$

a hledané aktivity získáme ze vztahů (6.100), (6.101) a (6.103)

$$\begin{aligned} a_2 &= 0,01 \cdot 0,0064 = 0,000064, \\ a_2^{[x]} &= 0,01 \cdot 1,108 = 0,01108, \\ a_2^{[m]} &= (0,5607/1) \cdot 1,097 = 0,6151. \end{aligned}$$

### Vztah k parciální molární dodatkové Gibbsově energii

Aktivitní koeficient  $\gamma_i$ , je vázán k parciální molární dodatkové Gibbsově energii vztahem

$$RT \ln \gamma_i = \overline{G}_i^E. \quad (6.104)$$

Vzhledem k tomu, že  $RT \ln \gamma_i$  je parciální molární veličinou k  $\Delta G^E$  platí

$$\Delta G^E = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i. \quad (6.105)$$

### Příklad:

Odvoďte relaci (6.104).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 180 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Podle (6.55) platí

$$\overline{G}_i^E = \overline{G}_i - \overline{G}_{i,\text{id.směs}},$$

kde podle (6.50)

$$\overline{G}_{i,\text{id.směs}} = G_{m,i}^\bullet + RT \ln x_i.$$

Z (6.91) získáme vztah pro parciální molární Gibbsovu energii (chemický potenciál) ve tvaru

$$\overline{G}_i = G_{m,i}^\bullet + RT \ln a_i = G_{m,i}^\bullet + RT \ln \gamma_i x_i.$$

Odečtením získáme žádaný vztah  $\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i$ .

### Příklad:

U systému methanol (1) - ethylacetát (2) byly při 313,15 K a  $x_1 = 0,2$  zjištěny aktivitní koeficienty  $\gamma_1 = 2,27$  a  $\gamma_2 = 1,041$ . Vypočtete dodatkovou Gibbsovu energii u této směsi.

**Řešení:** Ze vztahu (6.105) dostaneme

$$\Delta G^E = 8,314 \cdot 313,15 [0,2 \cdot \ln 2,27 + 0,8 \cdot \ln 1,041] = 510,6 \text{ J/mol}.$$

## Závislost aktivitního koeficientu na teplotě

Platí

$$\ln \gamma_i(T_2) = \ln \gamma_i(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,n} dT, \quad (6.106)$$

kde

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,n} = - \frac{\overline{H}_i - H_i^{st}}{RT^2}. \quad (6.107)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 181 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Ve směsi ethanol (1) - voda (2) obsahující 17 mol.% ethanolu je při teplotě 298,15 K aktivitní koeficient ethanolu  $\gamma_1 = 2,485$ . Diferenciální rozpouštěcí teplo ethanolu v této směsi je -783 J/mol. Odhadněte aktivitní koeficient ethanolu při daném složení a teplotě 303,15 K. Předpokládejte nezávislost  $\overline{H}_1^E$  na teplotě.

**Řešení:** Integrací (6.107) obdržíme

$$\begin{aligned} \ln \frac{\gamma_1(T_2)}{\gamma_1(T_1)} &= -\frac{\overline{H}_1^E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \\ &= -\frac{-783}{8,314} \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{303,15} \right) = 0,00521. \end{aligned}$$

Tudíž  $\ln \gamma_1 = \ln 2,485 + 0,00521 = 0,9155$  a  $\gamma_1 = 2,498$ .

### Závislost aktivitního koeficientu na tlaku

Platí

$$\ln \gamma_i(p_2) = \ln \gamma_i(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,n} dp, \quad (6.108)$$

kde

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{\overline{V}_i - V_i^{st}}{RT}. \quad (6.109)$$

### Poznámka:

Závislost aktivitního koeficientu na složení je předmětem odstavce 6.5.6.

**Vztah mezi  $\gamma_i^{[x]}$  a  $\gamma_i$**

Mezi aktivitními koeficienty  $\gamma_i^{[x]}$  a  $\gamma_i$  platí jednoduchý vztah

$$\ln \gamma_i^{[x]} = \ln \gamma_i - \ln \gamma_i^\infty, \quad (6.110)$$

kde  $\gamma_i^\infty$  je limitní aktivitní koeficient  $\gamma_i$  ve směsi, v níž je složka  $i$  nekonečně zředěná.

### Vztah mezi aktivitním a osmotickým koeficientem

Pro směsi s převažující jednou složkou (např. pro vodné roztoky solí) se mimo aktivitních koeficientů používají také **osmotické koeficienty**. Osmotický koeficient rozpouštědla  $\phi_1^{[c]}$  je definován

$$\phi_1^{[c]} = 1 + \frac{\ln \gamma_1^{[c]}}{\ln(c_1/c_{st})} \quad (6.111)$$

a obdobně jsou definovány koeficienty  $\phi_1^{[x]}$  a  $\phi_1^{[m]}$ .

### 6.5.6. Závislost dodatkové Gibbsovy energie a aktivitních koeficientů na složení

Pro závislost  $\Delta G^E$  na složení případně i na teplotě se používá různých empirických a semiempirických vztahů, z nichž uvádíme dva.

#### Wilsonova rovnice

V praxi nejčastěji používaným vztahem je rovnice Wilsonova, která pro  $k$ -složkový systém má tvar

$$\begin{aligned} \Delta G^E/(RT) &= - \sum_{i=1}^k x_i \ln \left( \sum_{j=1}^k x_j A_{ij} \right), \\ A_{ij} &= \frac{V_{m,j}^\bullet}{V_{m,i}^\bullet} \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right), \quad a_{ij} \neq a_{ji}, \quad a_{ii} = a_{jj} = 0, \end{aligned} \quad (6.112)$$

kde  $V_{m,i}^\bullet, V_{m,j}^\bullet$  jsou molární objemy složek v kapalném stavu a  $a_{ij}$  nastavitelné konstanty (obvykle při 298,15 K).

Pro aktivitní koeficienty platí

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^k x_j A_{ij} \right) - \sum_{j=1}^k x_j \frac{A_{ji}}{\sum_{\ell=1}^k x_\ell A_{j\ell}}. \quad (6.113)$$

vspace\*[0.5cm] **Regulární roztok**

U binárního systému je nejjednodušší tzv. model regulárního roztoku

$$\Delta G^E / (RT) = b x_1 x_2 . \quad (6.114)$$

Pro aktivitní koeficienty platí

$$\ln \gamma_1 = b x_2^2 , \quad \ln \gamma_2 = b x_1^2 . \quad (6.115)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 184 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

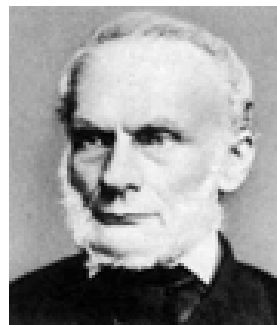


## Kapitola 7

# Fázové rovnováhy

*R.J.E.Clausius*

(1822-1888)



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 185 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 7.1. Základní pojmy

### 7.1.1. Pojem fázové rovnováhy

Jestliže systém tvořený dvěma nebo více fázemi (viz **1.1.4**) je ve stavu termodynamické rovnováhy (viz **1.4.1**), říkáme, že v systému je ustavena **fázová rovnováha**.

#### Příklad:

Kapalná voda a vodní pára jsou při teplotě 100 °C a tlaku 101 325 Pa ve fázové rovnováze. Kapalná voda při teplotě 40°C a led při teplotě −10°C ve fázové rovnováze nejsou. Probíhá nevratný děj, při kterém se led ohřívá a taje, kapalná voda chladne. V termodynamické rovnováze, do které se systém po čase dostane, bude systém buď jednofázový (všechn led roztaje nebo všechna kapalná voda ztuhne) nebo dvoufázový (vytvoří se fázová rovnováha mezi ledem a kapalnou vodou při teplotě 0 °C).

### 7.1.2. Koexistující fáze

Je-li systém ve stavu fázové rovnováhy, říkáme jeho fázím **koexistující fáze**. Koexistující fáze mají vždy stejné teploty a zpravidla stejné tlaky (s výjimkou osmotické rovnováhy), složení fází u vícesložkových rovnováh jsou shodná pouze výjimečně (viz **7.6.6**).

### 7.1.3. Fázový přechod

Fázovým přechodem nazýváme děj, při kterém přechází určité množství látky z jedné fáze do druhé. Fázové přechody dělíme na vratné a nevratné. (Dělení fázových přechodů na přechody prvního a druhého druhu viz **7.2.2**)

#### Příklad:

Uveďte příklad nevratného a vratného fázového přechodu.

**Řešení:** Nevratným fázovým přechodem je tání ledu ve vodě o teplotě  $40^{\circ}\text{C}$  při  $101,325\text{ kPa}$ . Pro nevratné fázové přechody je typické, že malá změna podmínek nezmění směr děje. V našem případě malá změna počáteční teploty vody (např. ze  $40^{\circ}\text{C}$  na  $39,9^{\circ}\text{C}$  nebo tlaku (např. ze  $101,325\text{ kPa}$  na  $101\text{ kPa}$ ) nepovede k tomu, že voda začne tuhnout.

Příkladem vratného fázového přechodu je tání ledu při teplotě  $0^{\circ}\text{C}$  a tlaku  $101,325\text{ kPa}$ . Seběmenší snížení teploty nebo tlaku povede k tomu, že tání bude vystřídáno tuhnutím.

Typické fázové přechody v jednosložkových soustavách jsou uvedeny v tabulce

typ fázového přechodu		název děje
kapalina	→ plyn (pára)	var
plyn (pára)	→ kapalina	kondenzace
pevná látka	→ kapalina	tání
kapalina	→ pevná látka	tuhnutí
pevná látka	→ plyn	sublimace
plyn	→ pevná látka	desublimace
krystalová forma	→ jiná krystalová forma	změna krystalové formy

Všechny tyto typy fázových přechodů existují i u vícesložkových soustav, mohou však při nich nastávat děje u čistých látek neproveditelné. Například u fázového přechodu plyn - kapalina máme vedle kondenzace také rozpouštění plynu v kapalině, u přechodu pevná látka - kapalina vedle tání také rozpouštění pevné látky v kapalině. Dále se ve vícesložkových soustavách mohou vyskytovat ještě přechody z jedné kapalné fáze do druhé - extrakce.

#### 7.1.4. Bod varu

**Bodem varu** se u čisté látky nazývá dvojice hodnot teplota varu - tlak varu. **Teplota varu** je teplota, kterou má kapalina o daném složení ve fázové rovnováze se svou parou při zvoleném tlaku  $p$ . **Tlak varu** je tlak, při kterém je kapalina o daném složení v rovnováze se svou parou při zvolené teplotě varu. Tlaku varu se říká u čistých látek **tlak nasycených par**, viz 7.1.7. U směsi je bod varu určen teplotou varu, tlakem varu a složením kapalné fáze.

**Příklad:**

Teplota varu vody při tlaku  $p=8,59$  MPa je  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Teplota varu ekvimolární směsi ethanolu a vody při tlaku  $13,3$  kPa je  $35,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 7.1.5. Normální bod varu

Normální bod varu je určen normální teplotou varu, normálním tlakem  $p=101325$  Pa a složením kapaliny. **Normální teplota varu** je teplota, kterou má kapalina o daném složení ve fázové rovnováze se svou parou při normálním tlaku.

**Příklad:**

Normální teplota varu ethanolu je  $351,44$  K.

#### 7.1.6. Rosný bod

Rosný bod je určen teplotou, tlakem a složením parní fáze. U čisté látky je totožný s bodem varu. **Rosná teplota** je teplota, kterou má pára o daném složení ve fázové rovnováze se svou kapalinou při zvoleném tlaku  $p$ . **Rosný tlak** je tlak, který má pára o daném složení ve fázové rovnováze se svou kapalinou při rosné teplotě.

### 7.1.7. Tlak nasycených par

Tlak nasycených par (též tlak sytých par nebo tenze par) je tlak v jednosložkovém systému, kdy je za dané teploty v rovnováze fáze plynná s fází kapalnou nebo pevnou. Tlak nasycených par je nejvyšší tlak, při kterém může existovat látka v rovnovážném plynném stavu za dané teploty. Je to zároveň nejnižší tlak, při kterém může existovat látka v kapalném nebo pevném rovnovážném stavu za dané teploty.

*Symbolika* : Tlak nasycených par látky  $i$  budeme značit  $p_i^{\ominus}$ .

#### Poznámka:

Pojem tlak nasycených par se používá jen u čistých látek. Látky, které mají za dané teploty vyšší tlak nasycených par jsou nazývány **těkavějšími**.

#### Příklad:

Tlak nasycených par při normálním bodu varu je u všech látek roven 101 325 Pa.

#### Poznámka:

Často se setkáváme s případem, kdy nad kapalinou je plyn (obvykle vzduch) o tlaku  $p$ . Je-li za dané teploty  $p_i^{\ominus} < p$ , mluvíme o **odpařování** kapaliny, je-li  $p_i^{\ominus} = p$ , mluvíme o **varu**.

### 7.1.8. Bod tání

**Bod tání** je určen teplotou a tlakem tání a složením pevné látky. **Teplota tání** je teplota, kterou má pevná fáze o daném složení ve fázové rovnováze se svou kapalinou při zvoleném tlaku  $p$ . **Tlak tání** je tlak, který má pevná fáze o daném složení ve fázové rovnováze se svou kapalinou při zvolené teplotě tání.

### 7.1.9. Normální bod tání

**Normální bod tání** je určen normální teplotou tání, normálním tlakem  $p=101\,325$  Pa a složením pevné fáze. **Normální teplota tání** je teplota, kterou má pevná fáze

o daném složení ve fázové rovnováze se svou kapalinou při normálním tlaku.

**Příklad:**

Normální teplota tání vody je 273,15 K.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 190 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 7.1.10. Bod tuhnutí

**Bod tuhnutí** je určen teplotou a tlakem tuhnutí a složením kapaliny. U čisté látky je bod tuhnutí totožný s bodem tání. **Teplota tuhnutí** je teplota, kterou má kapalina o daném složení ve fázové rovnováze se svou pevnou fází při zvoleném tlaku  $p$ . **Tlak tuhnutí** je tlak, který má kapalina o daném složení ve fázové rovnováze se svou pevnou fází při zvolené teplotě.

### 7.1.11. Trojný bod

Trojný bod je dvojice hodnot teplota-tlak v jednosložkovém systému, při které jsou ve fázové rovnováze tři fáze. Obvykle se tím rozumí fáze pevná, kapalná a plynná. Existují však i trojné body, kdy jsou v rovnováze dvě pevné a kapalná fáze nebo dvě pevné a plynná fáze nebo tři pevné fáze.

**Poznámka:**

Pojem trojný bod se používá jen u čistých látek. Systém v trojném bodě nemá žádný stupeň volnosti (viz 7.3).

**Příklad:**

Voda má trojný bod při teplotě 0,01 °C a tlaku 611 Pa, kdy jsou v rovnováze led, kapalná voda a vodní pára. Kromě tohoto má voda ještě dalších 6 trojných bodů.

**Poznámka:**

V jednosložkové soustavě nemohou existovat čtyři nebo více fází v rovnováze. Maximální počet fází je roven počtu složek zvětšenému o 2, jak plyne z Gibbsova fázového zákona (viz 7.3).

## 7.2. Termodynamické podmínky rovnováhy ve vícefázových systémech

### 7.2.1. Extenzivní a intenzivní kritéria fázové rovnováhy

Ve stavu fázové rovnováhy mají koexistující fáze stejné teploty a tlaky. Při studiu fázových rovnováh se proto používá kritérium (viz **3.4.6**)

$$dG = 0, \quad [T, p], \quad (7.1)$$

Z této rovnice a definice chemického potenciálu složky ve směsi (**6.65**) plyne

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(f)}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad [T, p], \quad (7.2)$$

kde  $\mu_i^{(j)}$  je chemický potenciál složky  $i$  ve fázi  $j$ ,  $f$  je počet fází a  $k$  je počet složek v systému.

Z (7.2) a definice fugacity složky ve směsi (**6.75**) plyne

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(f)}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad [T, p], \quad (7.3)$$

kde  $f_i^{(j)}$  je fugacita složky  $i$  ve fázi  $j$ .

Jestliže volíme ve všech fázích stejný standardní stav, můžeme za pomoci (**6.90**) rovnici (7.3) přepsat na

$$a_i^{(1)} = a_i^{(2)} = \dots = a_i^{(f)}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad [T, p], \quad (7.4)$$

kde  $a_i^{(j)}$  je aktivita složky  $i$  ve fázi  $j$ .

Rovnice (7.1) se nazývá **extenzivní kritérium fázové rovnováhy** (je zapsána pro extenzivní termodynamickou funkci  $G$ ), rovnice (7.2), (7.3) a (7.4) se nazývají **intenzivními kritérii fázové rovnováhy** (jsou zapsány pro intenzivní termodynamické funkce  $\mu_i, f_i, a_i$ ).

### Poznámka:

Při studiu fázových rovnováh čistých látek je zcela jedno, které z kritérií (7.1) - (7.4) použijeme. Při studiu rovnováh směsí volíme intenzivní kritéria, udávající podmínky rovnováhy pro každou složku. Je-li jedna z fází plynná, je výhodné volit kritérium (7.3), kritérium (7.2) se volí u rovnováh tuhá fáze - kapalina, kritérium (7.4) se volí pro rovnováhy kapalina - kapalina.

## 7.2.2. Fázové přechody prvního a druhého druhu

Z podmínky fázové rovnováhy (7.1) vyplývá, že při fázových přechodech je Gibbsova energie spojitou funkcí teploty a tlaku. Jestliže jsou při fázovém přechodu nespojitě první derivace Gibbsovy energie, tj. entropie a objem (viz 3.41)

$$S^{(1)} \neq S^{(2)} \quad \text{a} \quad V^{(1)} \neq V^{(2)}, \quad (7.5)$$

nazývá se děj **fázovým přechodem prvního druhu**.

Jestliže jsou první derivace spojitě a nespojitě jsou druhé derivace Gibbsovy energie, tj. izobarická tepelná kapacita (viz (3.18)) a koeficient izotermické stlačitelnosti (viz (2.10))

$$S^{(1)} = S^{(2)}, C_p^{(1)} \neq C_p^{(2)} \quad \text{a} \quad V^{(1)} = V^{(2)}, \beta^{(1)} \neq \beta^{(2)}, \quad (7.6)$$

nazývá se děj **fázovým přechodem druhého druhu**.

### Poznámka:

Fázovými přechody prvního druhu jsou tání, sublimace, var a (ve většině případech) změny krystalových modifikací. Fázovými přechody druhého druhu jsou skelné přechody, některé změny krystalových modifikací, přechod z ferromagnetického do diamagnetického stavu.



## 7.3. Gibbsův fázový zákon

### 7.3.1. Nezávisle a závisle proměnné veličiny

Termodynamický stav  $k$ -složkového jednofázového systému je plně charakterizován teplotou, tlakem a látkovými množstvími všech složek. Těmto veličinám budeme říkat **nezávisle proměnné**. Ostatní termodynamické veličiny, například objem, Gibbsova energie nebo entalpie, jsou **závisle proměnnými** systému a jsou funkcemi  $T, p, n_1, n_2, \dots, n_k$ .

#### Poznámka:

Uvedené rozdělení termodynamických veličin na nezávisle a závisle proměnné je nejobvyklejší, není však jednoznačné. Můžeme, například zvolit entalpii, tlak a látková množství jako nezávisle proměnné; v tomto případě se teplota systému stane závisle proměnnou.

### 7.3.2. Intenzivní nezávisle proměnné veličiny

Často se zajímáme jen o vztahy mezi intenzivními proměnnými systému (viz **1.3.1**) a nezajímá nás velikost systému, tj. jeho úhrnné látkové množství. V tomto případě klesne počet nezávisle proměnných o jednu. Za nezávisle proměnné se obvykle volí  $T, p, x_1, \dots, x_{k-1}$  (molární zlomek  $k$ -té složky se dopočte ze vztahu (1.7)  $x_k = 1 - \sum_{i=1}^{k-1} x_i$ ) a budeme jim říkat **intenzivní nezávisle proměnné**. Ostatní *intenzivní* termodynamické veličiny, například molární objem, molární Gibbsova energie nebo molární entalpie, jsou funkcemi intenzivních nezávisle proměnných.

Máme-li  $k$ -složkový systém tvořený  $f$  oddělenými fázemi, tj. fázemi které neexistují, jsou intenzivními nezávisle proměnnými teploty, tlaky a složení všech fází. Ostatní intenzivní termodynamické veličiny v dané fázi jsou funkcemi teploty, tlaku a složení (tj. molárních zlomků) dané fáze.

Studujeme-li systém za určitých vazných podmínek, klesne počet intenzivních nezávisle proměnných o počet těchto podmínek.

### Příklad:

Určete počet intenzivních nezávisle proměnných v systému tvořeném plynným dusíkem, kyslíkem a argonem a v izobarickém systému tvořeném stejnými plyny.

**Řešení:** Počet intenzivních nezávisle proměnných je 4: tlak, teplota, molární zlomek dusíku a molární zlomek kyslíku. Počet intenzivních nezávisle proměnných v izobarickém systému je 3. Tlak je konstantní a není chápán jako intenzivní proměnná (systém je studován za vazné podmínky  $[p]$ ).

### Příklad:

Určete počet intenzivních nezávisle proměnných v plynném vzduchu, o kterém předpokládejte, že je směs dusíku, kyslíku a argonu o složení  $x_{N_2} = 0,78$ ,  $x_{O_2} = 0,21$ .

**Řešení:** Složení vzduchu je neměnné (systém je studován za dvou vazných podmínek). Počet intenzivních nezávisle proměnných je 2: tlak a teplota.

## 7.3.3. Stupně volnosti

Každá intenzivní nezávisle proměnná v  $k$ -složkovém systému tvořeném  $f$  koexistujícími fázemi, pro kterou existuje interval, v němž ji lze měnit, aniž by se změnil počet a druh složek a fází, se nazývá **stupněm volnosti**.

**Počet stupňů volnosti** je počet intenzivních nezávisle proměnných, které jednoznačně specifikují systém ve stavu termodynamické rovnováhy. Počet stupňů volnosti je vždy menší nebo roven počtu intenzivních nezávisle proměnných. Rovnost nastává v homogenních systémech.

## 7.3.4. Gibbsův fázový zákon

V  $k$ -složkovém,  $f$ -fázovém systému je počet stupňů volnosti  $v$  roven

$$v = k - f + 2 - C, \quad (7.7)$$

kde  $C$  je počet dalších vazných podmínek.

### Poznámka:

Slůvkem *dalších* je zdůrazněno, že podmínky fázové rovnováhy (např. (7.2)) jsou již ve vzorci zahrnuty.

### Příklad:

Určete počet stupňů volnosti při varu: a) čisté látky, b) binární směsi.

**Řešení:** Počet stupňů volnosti určíme z rovnice (7.7). Ad a) u čisté látky při varu máme dvě fáze a  $C = 0$ :

$$v = 1 - 2 + 2 - 0 = 1.$$

System má jeden stupeň volnosti, jeho stav je jednoznačně určen buď hodnotou teploty varu nebo hodnotou tlaku nasycených par.

Ad b) binární směs má při varu dva stupně volnosti

$$v = 2 - 2 + 2 - 0 = 2$$

a stav systému je jednoznačně určen dvěma údaji. Mohou to být buď  $T, p$  nebo  $T, x_1$  nebo  $T, y_1$  nebo  $p, x_1$  nebo  $p, y_1$  nebo  $x_1, y_1$ , kde  $x_1$  je molární zlomek složky 1 v kapalině,  $y_1$  molární zlomek složky 1 v páře.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 195 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 7.4. Fázové diagramy

### 7.4.1. Obecné pojmy

- Pod pojmem **fázový diagram** rozumíme graf, z něhož lze určit, v jaké fázi nebo fázích se systém nachází za dané teploty, tlaku a celkového (též globálního) složení systému.
- **Fázový diagram čisté látky** je závislost rovnovážného tlaku na rovnovážné teplotě. Čáry v diagramu jsou křivky bodů varu, tání, sublimace a krystalových přeměn.
- **Fázové diagramy dvousložkových systémů** jsou obvykle závislosti rovnovážných tlaků na složení při pevné teplotě (diagramy izotermické) nebo závislosti rovnovážných teplot na složení při pevném tlaku (diagramy izobarické).
- **Fázové diagramy tříložkových systémů** slouží k vymezení homogenních a heterogenních oblastí v závislosti na složení směsi za konstantní teploty a tlaku. Kreslí se jako trojúhelníkové diagramy.
- **Binodála** je množina bodů (křivka) oddělující od sebe oblasti homogenní a heterogenní.
- **Konoda** neboli spojovací přímka je úsečka spojující na binodále fázového diagramu dva body, které reprezentují složení koexistujících (konjugovaných) fází.

### 7.4.2. Fázový diagram jednosložkových systémů

Fázový diagram jednosložkového systému vymezuje oblasti existence jednotlivých fází při různých teplotách a tlacích (obr.7.1).

- Plochy, označené  $(g)$ ,  $(l)$ ,  $(s_\alpha)$ ,  $(s_\beta)$ , jsou jednofázové oblasti.

- Čáry v diagramu označují oblasti koexistence dvou fází, počet stupňů volnosti (viz 7.7) klesá na 1.
- Průsečíky křivek vyznačují **trojné body** (na obr.7.1 jsou dva trojné body označené  $T_1$  a  $T_2$ ). Jsou to body s nulovým počtem stupňů volnosti.

#### Příklad:

Popište, co se děje v systému, jehož fázový diagram je znázorněn na obrázku 7.1, při ohřívání za konstantního tlaku  $p = p_{st}$ .

**Řešení:** Udržíme-li systém, zobrazený na obr.7.1 pod stálým tlakem  $p_{st}$ , pak pro teploty  $T < T_t$  bude systém tvořen pevnou fází ( $s_\alpha$ ).  $T_t$  označuje teplotu tání (je-li  $p_{st} = 101325 Pa$ , je to normální teplota tání). Ačkoliv je na křivkách na obr.7.1 jeden stupeň volnosti, při zvoleném tlaku (další vazná podmínka) klesá počet stupňů volnosti na nulu (viz 7.3). Bude-li z okolí dodáváno do systému teplo, nebude se teplota měnit, dokud všechna pevná fáze neroztaje. V oblasti teplot  $T_t < T < T_v$  se v systému vyskytuje pouze kapalná fáze. Při teplotě varu  $T_v$  se v systému objeví druhá fáze, fáze plynná. Obě fáze budou za dané teploty v rovnováze, jejich teplota ani tlak se při dodávání tepla do systému nebudou měnit, jen se bude zvětšovat množství fáze plynné. Po odpaření veškeré kapaliny půjde o izobarické ohřívání plynu.

### 7.4.3. Fázové diagramy dvousložkových směsí

Fázové diagramy dvousložkových směsí (viz obr.7.2) vymezují homogenní a heterogenní (viz 1.1.4) oblasti při různém složení směsi a pro různé teploty (izobarický diagram) nebo tlaky (izotermický diagram).

- V oblastech označených na obr.7.2 ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) a ( $\gamma$ ) je systém homogenní (jedno-fázový).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 197 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- V oblastech označených na obrázku 7.2  $(\alpha)+(\beta)$ ,  $(\alpha)+(\gamma)$  a  $(\beta)+(\gamma)$  je systém heterogenní t.j. je tvořen 2 fázemi, jejichž složení ( $x_1^{(\beta)}$  a  $x_1^{(\gamma)}$ ) lze nalézt na binodálách (viz 7.4.1). Konody jsou zde totožné s izotermami nebo izobarami a obvykle se nezakreslují.

#### Příklad:

Určete, co se děje v systému, zobrazeném na obr.7.2 při izobarickém ohřívání směsi o globálním složení  $N_1$  z výchozí teploty  $T_1$ .

**Řešení:** Při teplotě  $T_1$  je systém o globálním složení  $N_1$  v heterogenní oblasti. Rozpadá se na dvě fáze, jejichž složení je dáno průsečíky izotermy  $T_1$  s binodálami (na obrázku  $x_1^{(\beta)}$  a  $x_1^{(\gamma)}$ ). Relativní množství obou fází je dáno pákovým pravidlem (tj. látkovou bilancí, viz 7.4.5). Při zvyšování teploty zůstává systém dvoufázový, jen složení obou fází se mění. Při teplotě  $T_H$  jsou v systému v rovnováze tři fáze, k fázím  $(\beta)$  a  $(\gamma)$  přibývá fáze  $(\alpha)$ ; jejich složení leží opět na průsečících dané izotermy s příslušnými binodálami. Počet stupňů volnosti klesá na nulu (3 koexistující fáze ve dvousložkovém systému za konstantního tlaku) a systém setrvá při teplotě  $T_H$ , dokud jedna z fází nevymizí. Při ohřívání směsi o globálním složení  $N_1$  to bude fáze  $(\beta)$ .

#### 7.4.4. Fázové diagramy tříložkových směsí

Fázové diagramy tříložkových směsí vymezují homogenní a heterogenní oblasti při různém složení směsi.

- U tříložkových systémů se k zobrazení fázových rovnováh používá **trojúhelníkových diagramů** (viz obr.7.3). Vrcholy zobrazují čisté látky  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Strany trojúhelníka reprezentují složení dvousložkových směsí (bod  $L$  označuje směs látek  $A + B$ , jejichž poměr je 2:8). Na úsečkách rovnoběžných s některou ze stran je konstantní poměrné množství té látky, jejíž označení nese protilehlý vrchol.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 198 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Jaké složení reprezentuje bod  $S$  na obr.7.3?

### Řešení:

Bod  $S$  je průsečíkem úsečky, na níž lze nalézt všechny směsi, obsahující 20% látky  $A$  s úsečkou, na níž je 30% látky  $B$ . Tento bod tedy reprezentuje systém složený z 20% látky  $A$  a 30% látky  $B$ . Vedeme-li bodem  $S$  rovnoběžku se stranou  $AB$ , můžeme se přesvědčit, že daná tříložková směs obsahuje 50% látky  $C$ .

- Oblast označená  $(\gamma)$  na obr.7.4 je homogenní oblast se dvěma stupni volnosti (viz 7.3).
- Oblasti  $(\alpha)+(\gamma)$  a  $(\beta)+(\gamma)$  jsou heterogenní. Systém se v nich rozpadá na dvě fáze: čistou látku a směs o složení daném průsečíkem konody s binodálou (viz 7.4.1).
- Oblast  $(\alpha)+(\beta)+(\gamma)$  je rovněž heterogenní. Systém je zde tvořen třemi fázemi: čistou látkou  $A$ , čistou látkou  $B$  a směsí o složení daném bodem  $D$ .

### 7.4.5. Látková bilance

Mějme systém o  $k$  složkách a  $f$  koexistujících fázích. Pro každou složku tohoto systému platí bilanční rovnice

$$n_i = \sum_{j=1}^f x_i^{(j)} n^{(j)}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (7.8)$$

kde  $n_i$  je látkové množství složky  $i$  v systému,  $x_i^{(j)}$  je molární zlomek  $i$ -té složky v  $j$ -té fázi a  $n^{(j)}$  je celkové látkové množství v  $j$ -té fázi.

$$n^{(j)} = \sum_{i=1}^k n_i^{(j)}, \quad j = 1, 2, \dots, k, \quad (7.9)$$

kde  $n_i^{(j)}$  je látkové množství  $i$ -té složky v  $j$ -té fázi.

### Příklad:

Smícháme-li 4 moly methanolu (1) a 6 molů n-hexanu (2) při  $25^\circ\text{C}$  a standardním tlaku, vytvoří se dvě kapalně fáze o složení  $x_1^{(\ell_1)} = 0,10$  a  $x_1^{(\ell_2)} = 0,86$ . Určete látková množství vzniklých fází.

**Řešení:** Dosazením do (7.8) získáme

$$4 = 0,1 n^{(\ell_1)} + 0,86 n^{(\ell_2)},$$

$$6 = 0,9 n^{(\ell_1)} + 0,14 n^{(\ell_2)},$$

odkud vypočteme  $n^{(\ell_1)} = 6,05$  mol a  $n^{(\ell_2)} = 3,95$  mol.

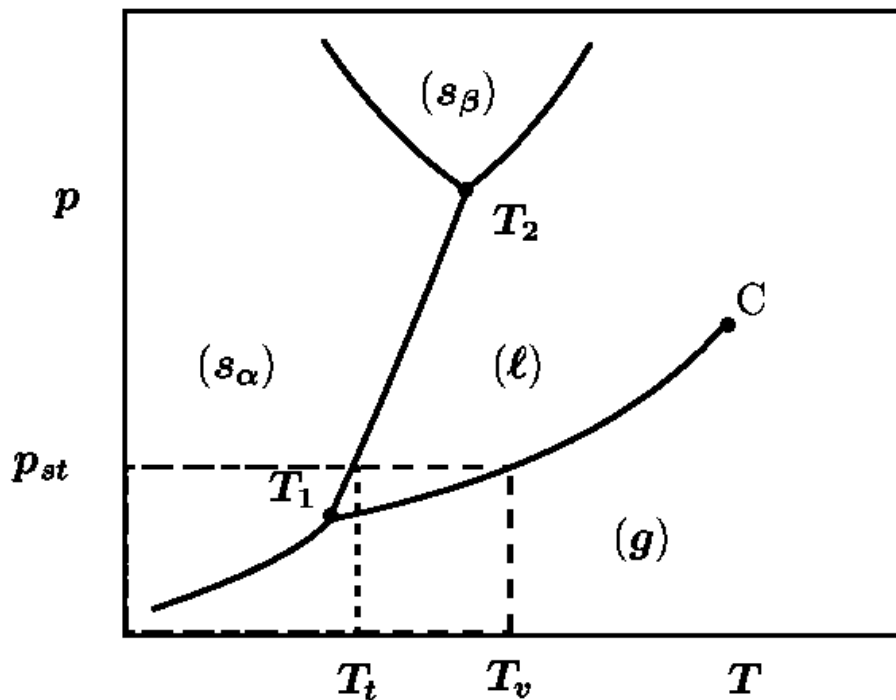
### • Pákové pravidlo

V případě dvoufázového systému lze látkovou bilanci interpretovat pákovým pravidlem. Z obr. 7.2 je patrné, že dvousložková směs o globálním složení  $N_1$  se při teplotě  $T_1$  rozpadne na dvě fáze o složení  $x_1^{(\gamma)}$  a  $x_1^{(\beta)}$ . Látková množství fází ( $\gamma$ ) a ( $\beta$ ) jsou v poměru délek úseček  $\overline{AB}$  a  $\overline{BC}$ .

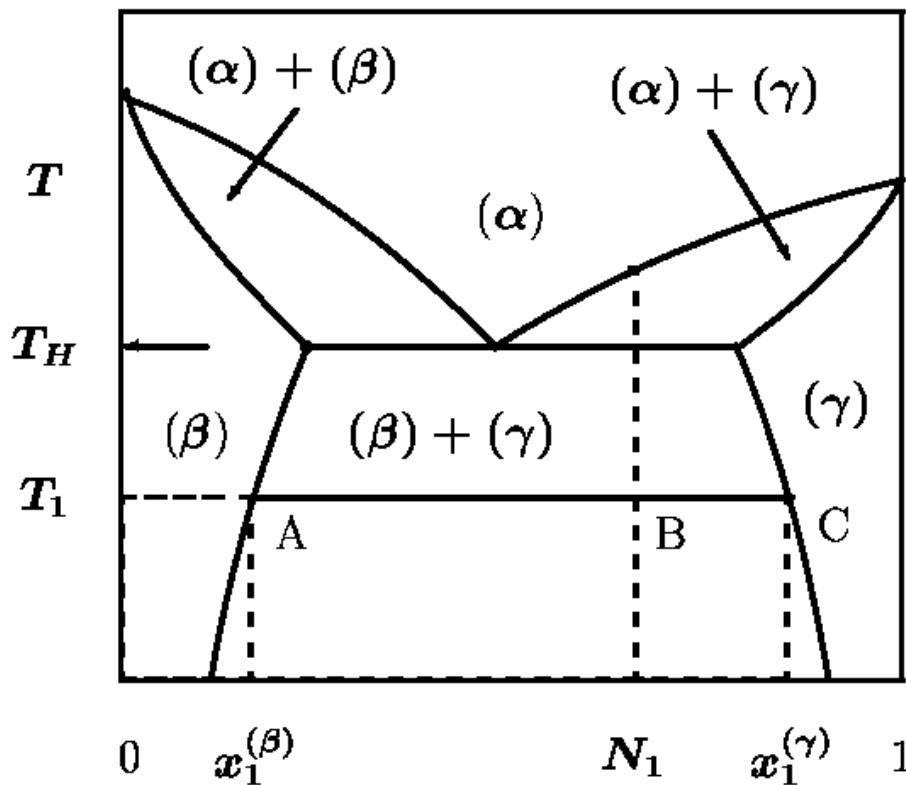
$$\frac{n^{(\gamma)}}{n^{(\beta)}} = \frac{N_1 - x_1^{(\beta)}}{x_1^{(\gamma)} - N_1} = \frac{\overline{AB}}{\overline{BC}}. \quad (7.10)$$

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 200 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

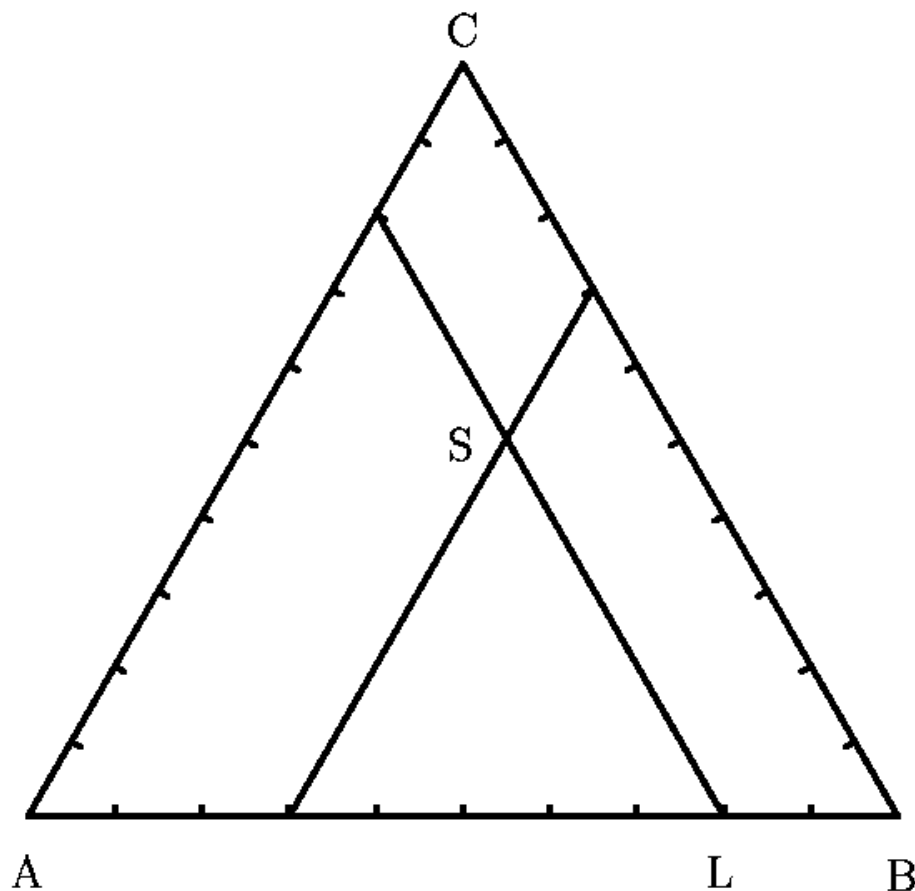




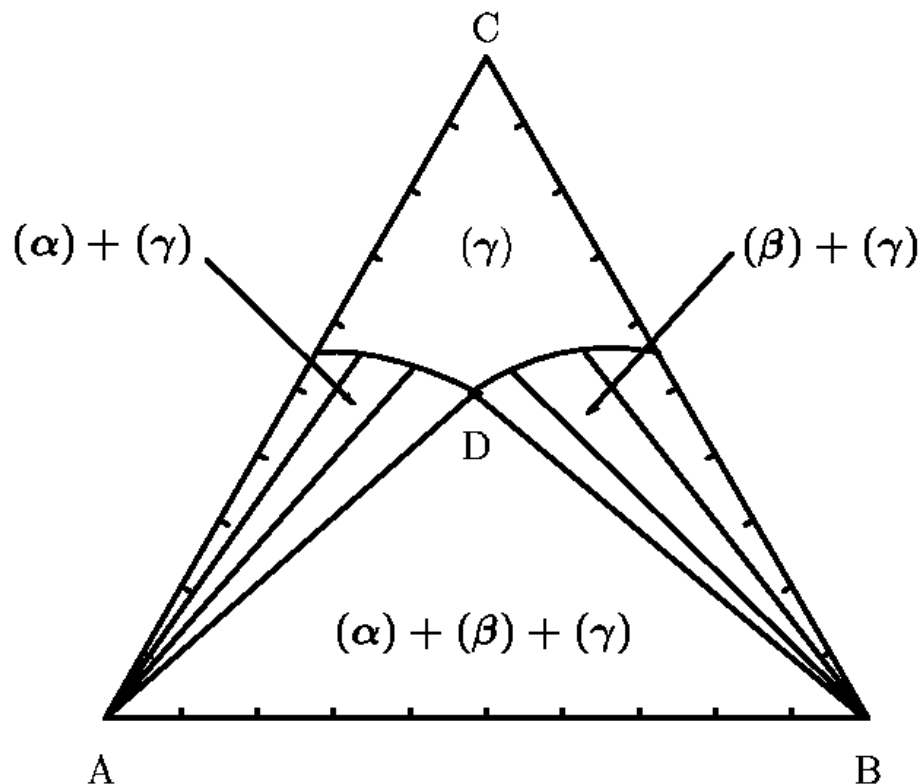
Obr. 7.1: Fázový diagram  $p - T$  jednosložkového systému.  $p_{st}$  je normální tlak,  $T_t$  je normální teplota tání a  $T_v$  normální teplota varu. Bod  $C$  je kritický bod.  $T_1$  a  $T_2$  jsou trojné body.



Obr. 7.2: Izobarický fázový diagram dvousložkového systému. Význam symbolů je vysvětlen v textu.



Obr. 7.3: Trojúhelníkový diagram



Obr. 7.4: Příklad izobaricko-izotermického diagramu tříložkového systému

## 7.5. Fázové rovnováhy čistých látek

Pro čistou složku se intenzivní kritérium fázové rovnováhy (7.2) zjednoduší na

$$G_m^{(1)} = G_m^{(2)}, \quad (7.11)$$

kde  $G_m^{(j)}$  je molární Gibbsova energie v  $j$ -té fázi, která je u čisté složky totožná s chemickým potenciálem. Podobně se rovnice (7.3) zjednoduší na

$$f^{(1)} = f^{(2)}. \quad (7.12)$$

### 7.5.1. Clapeyronova rovnice

Z extenzivního kritéria rovnováhy (7.1) a Gibbsovy rovnice (3.36) plyne

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{(2)} - S^{(1)}}{V^{(2)} - V^{(1)}} = \frac{H^{(2)} - H^{(1)}}{T[V^{(2)} - V^{(1)}]} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}, \quad [\text{fázová rovnováha}], \quad (7.13)$$

kde  $S^{(j)}$ ,  $H^{(j)}$ ,  $V^{(j)}$  jsou entropie, entalpie a objem fáze  $j$  a  $\Delta H_m$ ,  $\Delta V_m$  jsou molární změny entalpie a objemu při fázovém přechodu. Tento vztah se nazývá **Clapeyronovou rovnicí**. Je vyjádřením vazby mezi změnou teploty a změnou tlaku za podmínek rovnováhy mezi dvěma fázemi.

#### Poznámka:

Clapeyronova rovnice platí přesně pro všechny fázové přechody prvního druhu (viz 7.2.2).

### 7.5.2. Clausiova-Clapeyronova rovnice

Jestliže je při fázovém přechodu jednou z fází plyn za nepříliš vysokých tlaků, lze Clapeyronovu rovnici (7.13) zjednodušit na vztah

$$\frac{d \ln p_m}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}, \quad (7.14)$$

který se nazývá **Clausiova-Clapeyronova rovnice**. Lze ji odvodit z (7.13) za předpokladu, že plynnou fází tvoří ideální plyn a objem kapalné nebo pevné fáze je zanedbatelný vůči objemu plynu. Rovnice je dobrou aproximací při popisu závislosti mezi teplotou a tlakem při varu (kondenzaci) a při sublimaci (desublimaci), není-li tlak systému příliš velký.

#### Poznámka:

V rovnici (7.14) značíme tlak nasycených par dohodnutým symbolem  $p^\circ$ , kdežto v rovnici (7.13) jsme pro rovnovážný tlak žádné speciální označení nepoužili, neboť  $p$  může být nejen tlakem nasycených par, ale také tlakem tání nebo tlakem krystalové přeměny.

### 7.5.3. Rovnováha kapalina - pára

Studuje se zde závislost mezi teplotou a tlakem při varu, tj. závislost mezi teplotou varu a tlakem nasycených par v oblasti teplot, při kterých existuje kapalina (tj. od trojného do kritického bodu).

V okolí bodu varu a při teplotách nižších je výbornou aproximací Clausiova-Clapeyronova rovnice (7.14). Její integrální tvar je

$$\ln \frac{p^\circ(T_2)}{p^\circ(T_1)} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_m}{T^2} dT, \quad (7.15)$$

kde  $\Delta H_m = \Delta H_{\text{výp}} \equiv H_m^{(g)} - H_m^{(\ell)}$  je **výparná entalpie** (starší název výparné teplo) a  $p^\circ(T_2), p^\circ(T_1)$  jsou tlaky nasycených par při teplotách  $T_2, T_1$ . K výpočtu integrálu je třeba znát závislost výparné entalpie na teplotě. V malém teplotním rozsahu lze výparnou entalpii považovat za konstantní a rovnice (7.15) přejde na

$$\ln \frac{p^\circ(T_2)}{p^\circ(T_1)} = \frac{\Delta H_{\text{výp}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (7.16)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 206 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Normální teplota varu butanu je  $T=272,7\text{ K}$ , jeho výparná entalpie při této teplotě je  $\Delta H_{\text{vyp}} = 22,4\text{ kJ/mol}$ . Zjistěte, zda bude butan vřít při teplotě  $-30^\circ\text{C}$  na Mount Everestu, kde je atmosférický tlak  $32\text{ kPa}$ . Předpokládejte, že výparná entalpie nezávisí na teplotě.

**Řešení:** K výpočtu použijeme rovnici (7.16), do které dosadíme následující hodnoty  $T_1 = 272,7\text{ K}$ ,  $p^\circ(T_1) = 101\,325\text{ Pa}$ ,  $p^\circ(T_2) = 32\,000\text{ Pa}$ .

$$\ln \frac{32000}{101325} = \frac{22400}{R} \left( \frac{1}{272,7} - \frac{1}{T_2} \right) \longrightarrow T_2 = 244,2\text{ K} \longrightarrow t = -28,9^\circ\text{C}.$$

Při teplotě  $-30^\circ\text{C}$  nebude butan na Mount Everestu vřít, bude v kapalném skupenském stavu.

Pro závislost tlaku nasycených par na teplotě varu byla navržena také řada empirických vztahů, například **Antoineova rovnice**

$$\ln p^\circ = A - \frac{B}{T + C}, \quad (7.17)$$

kde  $A, B, C$  jsou nastavitelné konstanty.

### Příklad:

Konstanty Antoineovy rovnice pro toluen jsou  $A = 14,01415$ ,  $B = 3106,46$ ,  $C = -53,15$  (pro tlak v kPa). Vypočítejte normální teplotu varu a výparnou entalpii při této teplotě.

**Řešení:** Podle 7.1.5 je normální teplota varu teplota při tlaku nasycených par  $101\,325\text{ Pa}$ . Dosazením do (7.17) dostaneme

$$T = \frac{B}{A - \ln p^\circ} - C = \frac{3106,46}{14,01415 - \ln 101,325} + 53,15 = 384,77\text{ K}$$

Výparnou entalpii určíme z rovnice (7.14)

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{výp}} &= RT^2 \frac{d \ln p^\ominus}{dT} = RT^2 \frac{B}{(T + C)^2} \\ &= 8,314 \cdot 384,77^2 \frac{3106,46}{(384,77 - 53,15)^2} = 34770 \text{ J/mol}.\end{aligned}$$

#### 7.5.4. Rovnováha pevná fáze - pára

Studuje se zde závislost mezi teplotou a tlakem při sublimaci (desublimaci) v oblasti teplot od 0 K do teploty trojného bodu. Zpravidla v celém tomto rozsahu je výbornou aproximací Clausiova-Clapeyronova rovnice (7.14) a její integrované tvary (7.15) a (7.16), v níž místo  $\Delta H_m$  figuruje **sublimační entalpie**  $\Delta H_{\text{subl}}$ . Běžně se používá také Antoineova rovnice (7.17).

#### 7.5.5. Rovnováha pevná fáze - kapalina

Studuje se zde závislost mezi teplotou a tlakem při tání (tuhnutí). Používá se Clapeyronova rovnice (7.13). Její integrální tvar je

$$p_2 = p_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} dT, \quad (7.18)$$

kde  $\Delta H_m = \Delta H_{\text{tání}} \equiv H_m^{(\ell)} - H_m^{(s)}$  je **entalpie tání**,  $\Delta V_m = \Delta V_{\text{tání}} \equiv V_m^{(\ell)} - V_m^{(s)}$  změna objemu při tání a  $p_1, p_2$  jsou tlaky při teplotách tání  $T_1, T_2$ .  $\Delta H_{\text{tání}}$  a  $\Delta V_{\text{tání}}$  lze většinou považovat za konstanty. Rovnici (7.18) pak můžeme zjednodušit na

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (7.19)$$



### Příklad:

Normální teplota tání vody je  $0^\circ\text{C}$ . Při této teplotě je entalpie tání  $\Delta H_{\text{tání}} = 6008 \text{ J/mol}$ , molární objemy kapalné vody a ledu jsou  $V_m^{(\ell)} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$  a  $V_m^{(s)} = 19,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Za předpokladu, že se entalpie tání a molární objemy nemění s teplotou, určete tlak, při kterém je teplota tání vody  $-1^\circ\text{C}$ .

**Řešení:** Použijeme rovnici (7.19), ve které bude  $\Delta V_{\text{tání}} = 18 \cdot 10^{-6} - 19,8 \cdot 10^{-6} = -1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ . Vzhledem k definici normálního bodu tání 7.1.9 je  $p_1 = 101\,325 \text{ Pa}$ . Dostaneme

$$p_2 = 101325 + \frac{6008}{-1,8 \cdot 10^{-6}} \ln \frac{272,15}{273,15} = 12,2 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 12,2 \text{ MPa}.$$

### 7.5.6. Rovnováha pevná fáze - pevná fáze

Studuje se zde závislost mezi teplotou a tlakem při přeměnách jedné krystalové formy v druhou. Jde-li o fázový přechod prvního druhu, používá se Clapeyronova rovnice (7.13) a její integrální tvary (7.18), (7.19), kde  $\Delta H_m$  a  $\Delta V_m$  jsou změny molární entalpie a objemu při přechodu z jedné pevné fáze do druhé.

### 7.5.7. Rovnováha mezi třemi fázemi

Tato rovnováha nastává v trojných bodech (viz 7.1.11). Platí kritérium fázové rovnováhy

$$G_m^{(1)} = G_m^{(2)} = G_m^{(3)}, \quad (7.20)$$

kde  $G_m^{(j)}$  je molární Gibbsova energie v  $j$ -té fázi. Kritérium zapsané pomocí fugacit je

$$f^{(1)} = f^{(2)} = f^{(3)}. \quad (7.21)$$

V trojném bodě, ve kterém jsou v rovnováze pevná, kapalná a plynná fáze platí mezi sublimační entalpií, entalpií tání a výparnou entalpií vztah

$$\Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{tání}} + \Delta H_{\text{výp}} . \quad (7.22)$$



[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



Strana **210** z **519**

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

## 7.6. Rovnováha kapalina - pára u směsí

Studují se zde závislosti mezi teplotou, tlakem, složením kapaliny a složením páry při varu a kondenzaci směsí. Tyto závislosti jsou potřebné pro popis jedné z nejvýznamnějších separačních metod - destilace.

### 7.6.1. Pojem rovnováhy kapalina - pára

Mějme vícesložkový systém, tvořený dvěma koexistujícími fázemi (kapalnou a plynou), ve stavu termodynamické rovnováhy. O rovnováze kapalina - pára [na rozdíl od rovnováhy kapalina - plyn, (viz 7.7)] zpravidla hovoříme v případě, kdy všechny složky systému jsou za dané teploty pod svými kritickými teplotami.

### 7.6.2. Raoultův zákon

Chová-li se  $k$ -složková směs v parní fázi jako ideální plyn a v kapalně fázi tvoří ideální roztok (viz 6.1), platí pro každou složku soustavy

$$p y_i = x_i p_i^{\ominus}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (7.23)$$

kde  $y_i$  je molární zlomek  $i$ -té složky v parní fázi, která se nachází při tlaku  $p$  a teplotě  $T$  ( $p_i^{\ominus} = p_i^{\ominus}(T)$ ), viz 7.5.3 v rovnováze s kapalnou fází, v níž molární zlomek  $i$ -té složky je  $x_i$ . Takto zapsaná podmínka pro rovnováhu mezi kapalnou a parní fází se nazývá **Raoultův zákon**. K tomu, abychom zjistili, za jakých teplot, tlaků a složení parní i kapalně fáze může být systém v rovnováze, postačuje v tomto případě jen znalost závislosti tlaku nasycených par na teplotě pro všechny v systému přítomné složky.

K určení stavu  $k$ -složkového dvoufázového systému je zapotřebí určit  $2k$  (viz 7.3) údajů, tj.  $T, p, x_1, \dots, x_{k-1}, y_1, \dots, y_{k-1}$ . Protože lze napsat  $k$  rovnovážných podmínek typu (7.23), je nutno vždy  $k$  libovolných veličin specifikovat. Pro binární systém, který

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 211 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

splňuje Raoultův zákon, je tato situace rozebrána v následující tabulce.

zadáno	počítá se	z rovnice	jak
$T, x_1$	$p$ $y_1$	$p = x_1 p_1^\ominus + x_2 p_2^\ominus$ $y_1 = x_1 p_1^\ominus / p$	analyticky analyticky
$T, y_1$	$p$ $x_1$	$p = (y_1 / p_1^\ominus + y_2 / p_2^\ominus)^{-1}$ $x_1 = p y_1 / p_1^\ominus$	analyticky analyticky
$T, p$	$x_1$ $y_1$	$x_1 = (p - p_2^\ominus) / (p_1^\ominus - p_2^\ominus)$ $y_1 = x_1 p_1^\ominus / p$	analyticky analyticky
$p, x_1$	$T$ $y_1$	$p = x_1 p_1^\ominus(T) + x_2 p_2^\ominus(T)$ $y_1 = x_1 p_1^\ominus / p$	numericky analyticky
$p, y_1$	$T$ $x_1$	$p = (y_1 / p_1^\ominus(T) + y_2 / p_2^\ominus(T))^{-1}$ $x_1 = p y_1 / p_1^\ominus$	numericky analyticky
$x_1, y_1$	$T$ $p$	$y_1 / y_2 = p_1^\ominus(T) x_1 / (p_2^\ominus(T) x_2)$ $p = x_1 p_1^\ominus + x_2 p_2^\ominus$	numericky analyticky

Na obr. 7.5 je závislost celkového tlaku a parciálních tlaků jednotlivých složek na složení kapalně fáze u binárního systému. Platí-li Raoultův zákon, jsou závislosti  $p = f(x_1)$  a  $p_i = p y_i = f(x_1)$  lineární (platí  $p = p_2^\ominus + (p_1^\ominus - p_2^\ominus)x_1$ ). Na obrázku jsou hodnoty, dané Raoultovým zákonem, vyznačeny úsečkami.

#### Poznámka:

Pro většinu kapalných směsí je aproximace ideálním roztokem je poměrně hrubá. V praxi se proto místo Raoultova zákona obvykle používají přesnější vztahy následujícího odstavce.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 212 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 7.6.3. Rovnováha kapalina-pára s ideální parní a reálnou kapalnou fází

Chová-li se parní fáze jako ideální plyn, ale kapalná fáze netvoří ideální směs, platí

$$p y_i = \gamma_i x_i p_i^{\ominus}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (7.24)$$

kde  $\gamma_i$  je aktivitní koeficient složky  $i$  v kapalně směsi definovaný vztahem (6.100).

#### Poznámka:

Pro rovnováhy za nepřilíš vysokých tlaků je rovnice (7.24) velmi dobrou aproximací.

#### Příklad:

Vypočítejte u systému ethanol (1) - voda (2) při teplotě 70°C aktivitní koeficienty vody a ethanolu z těchto dat:  $x_1 = 0,252$ ;  $y_1 = 0,552$ ;  $p = 62,39$  kPa;  $p_1^{\ominus} = 72,3$  kPa;  $p_2^{\ominus} = 31,09$  kPa.

**Řešení:** Dosazením do (7.24) dostaneme

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{p y_1}{x_1 p_1^{\ominus}} = \frac{0,552 \cdot 62,39}{0,252 \cdot 72,3} = 1,890, \\ \gamma_2 &= \frac{p y_2}{x_2 p_2^{\ominus}} = \frac{0,448 \cdot 62,39}{0,748 \cdot 31,09} = 1,202. \end{aligned}$$

### 7.6.4. Obecné řešení rovnováhy kapalina - pára

Z intenzivního kritéria rovnováhy (7.3) plyne pro každou složku  $i$ ,  $i = 1, 2, \dots, k$

$$p y_i \phi_i(T, p, y_1, y_2, \dots, y_{k-1}) = \gamma_i(x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, T, p) x_i \phi_i^{\ominus}(T, p) p_i^{\ominus}(T), \quad (7.25)$$

kde  $\phi_i$  je fugacitní koeficient složky  $i$  v plyně směsi o složení  $(y_1, y_2, \dots, y_{k-1})$  za teploty a tlaku systému (viz 6.83).

Rovnici (7.25) lze napsat pro každou složku směsi; k výpočtu je však vždy zapotřebí použít numerických metod.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 213 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Poznámka:

Je-li experimentální tlak větší než vypočtený z Raoultova zákona, říkáme, že systém vykazuje **kladné odchylky** od Raoultova zákona. Je-li experimentální tlak menší než vyplývá z Raoultova zákona, říkáme, že systém má **záporné odchylky** od Raoultova zákona, což je případ na obrázku 7.5.

## 7.6.5. Fázové diagramy dvousložkových systémů

### • Izotermický diagram

Na obr.7.6 je systém s kladnými odchylkami od Raoultova zákona. Dolní křivka je **křivka rosných bodů** (viz 7.1.6). Horní křivka je křivkou **bodů varu** (viz 7.1.4). V oblasti mezi těmito křivkami je systém heterogenní. V dvoufázové oblasti je pro pevnou teplotu a zvolený tlak jednoznačně určeno složení obou fází, jak je vidět na obrázku a jak plyne z Gibbsova fázového zákona (viz 7.3.4). Stejně tak pro zvolenou teplotu a složení jedné fáze je pevně určeno složení fáze druhé a tlak.

### • Izobarický diagram

Na obr.7.7 je vyznačena křivka rosných teplot (horní křivka) a u křivka teplot varu (spodní křivka). V dvoufázové oblasti je při konstantním tlaku jeden stupeň volnosti, v bodě A nula stupňů volnosti (přibývá zde další vazná podmínka  $y_1 = x_1$ , viz (7.7)).

### • y-x diagram

Ke každému izobarickému nebo izotermickému diagramu lze nakreslit i příslušný diagram složení parní fáze - složení kapalně fáze tzv. y - x diagram (viz obr.7.8).

## 7.6.6. Azeotropický bod

- Platí-li pro koexistující fáze  $k$ -složkového systému

$$y_i = x_i, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (7.26)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 214 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

(viz bod  $A$  na obr.7.7), mluvíme o **azeotropickém bodě** nebo zkráceně o azeotropu.

- V azeotropickém bodě zároveň platí

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_i}\right)_{az} = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial y_i}\right)_{az} = 0, \quad [T], \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (7.27)$$

nebo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)_{az} = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial y_i}\right)_{az} = 0, \quad [p], \quad i = 1, 2, \dots, k. \quad (7.28)$$

- Pro ideálně se chovající parní fázi spojením (7.24) a (7.26) získáme relaci

$$\frac{\gamma_i}{\gamma_j} = \frac{p_j^\ominus}{p_i^\ominus}. \quad (7.29)$$

### Poznámka:

U ideálních roztoků se azeotrop vyskytnout nemůže.

### Příklad:

U binárního systému tetrachlormethan (1) - ethanol (2) byl naměřen při teplotě  $65,08^\circ\text{C}$  a celkovém tlaku 101 kPa azeotropický bod. Za těchto podmínek se parní fáze chová jako ideální plyn. Jaké jsou hodnoty aktivitních koeficientů v tomto bodě, jsou-li při uvedené teplotě tlaky nasycených par jednotlivých složek  $p_1^\ominus = 70,78$  kPa a  $p_2^\ominus = 59,84$  kPa?

**Řešení:** Ze vztahů (7.24) a (7.26) vyplývá, že v azeotropickém bodě platí

$$\gamma_i = p/p_i^\ominus$$

a tedy  $\gamma_1 = 1,43$  a  $\gamma_2 = 1,69$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 215 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Poznámka:

Ke srovnání vzájemné těkavosti dvou látek ve směsi se definuje **relativní těkavost**

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j}. \quad (7.30)$$

Z (7.26) je vidět, že v azeotropickém bodě jsou relativní těkavosti rovny jedné.

### Azeotropický bod v dvousložkové soustavě

- Vyskytuje-li se u binárního systému na křivce teplot varů v izobarickém diagramu minimum, mluvíme o azeotropu s **minimem bodu varu**. Vyskytuje se u systémů s kladnými odchylkami od Raoultova zákona a proto se také nazývá **pozitivní azeotrop**.

Na y-x diagramu (viz obr.7.8) je systém s pozitivním azeotropem vyznačen silnou čarou. Pro derivaci závislosti  $y_i$  na  $x_i$  v okolí pozitivního azeotropu platí:

$$0 < \left( \frac{\partial y_i}{\partial x_i} \right) < 1. \quad (7.31)$$

- U systémů se zápornými odchylkami od Raoultova zákona se může vyskytnout azeotrop s **maximem bodu varu** neboli **negativní azeotrop** (viz obr.7.7). Pro derivaci  $y_i$  na  $x_i$  v okolí negativního azeotropu platí:

$$\left( \frac{\partial y_i}{\partial x_i} \right) > 1. \quad (7.32)$$

### 7.6.7. Vliv obsahu netěkavé látky na tlak a teplotu varu

Přidáme-li k čisté kapalné látce 1 při konstantní teplotě malé množství netěkavé látky 2 ( $p_2^\circ \rightarrow 0$ ), pak se původní tlak varu rovný tlaku nasycených par  $p_1^\circ$  vždy sníží. Tlak varu  $p$  po přidávku netěkavé látky je s dobrou aproximací roven

$$p = x_1 p_1^\circ. \quad (7.33)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 216 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



- Snížení tlaku varu při konstantní teplotě je dáno relací

$$\Delta p = p_1^{\circ} - p = x_2 p_1^{\circ} \doteq \frac{m_2 M_1}{M_2 m_1} p_1^{\circ}, \quad (7.34)$$

kde  $p$  je tlak varu kapalného roztoku o složení  $x_2$ ;  $m_1$  a  $m_2$  jsou hmotnosti složek.

- Zvýšení teploty varu při konstantním tlaku je dáno vztahem

$$\Delta T = T - T_1 \doteq K_E \underline{m}_2 = K_E \frac{m_2}{M_2 m_1}, \quad (7.35)$$

kde  $T$  je teplota varu zředěného roztoku a  $T_1$  je teplota varu čistého rozpouštědla,  $\underline{m}_2$  je molalita rozpuštěné látky<sup>1</sup>.  $K_E$  označuje ebullioskopickou konstantu, již je možno určit z vlastností čistého rozpouštědla

$$K_E = \frac{RT_1^2 M_1}{\Delta H_{\text{vyp},1}}, \quad (7.36)$$

kde  $\Delta H_{\text{vyp},1}$  je výparná entalpie čistého rozpouštědla při teplotě varu  $T_1$ .

### Příklad:

Po rozpuštění 1 g jisté látky ve 100 g vody bylo naměřeno zvýšení teploty varu o  $0,05^{\circ}\text{C}$ . Jaká je molární hmotnost této látky?

Data: Výparná entalpie vody  $\Delta H_{\text{vyp}} = 40,650 \text{ kJ/mol}$ .

<sup>1</sup>Jestliže rozpuštěná látka v roztoku disociuje, je třeba místo  $\underline{m}_2$  dosazovat do vzorce  $\underline{m}_2 \nu \alpha$ , kde  $\nu$  je počet částic vzniklých disociací molekuly a  $\alpha$  stupeň disociace.

**Řešení:** Nejprve vypočteme ebullioskopickou konstantu vody

$$K_E = \frac{RT^2M}{\Delta H_{\text{výp}}} = \frac{8,314 \cdot 373,15^2 \cdot 0,018}{40650} = 0,513 \text{ kg K mol}^{-1}.$$

Z rovnice (7.35) vypočteme molární hmotnost neznámé látky

$$M = \frac{0,513 \cdot 0,001}{0,05 \cdot 0,1} = 0,103 \text{ kg mol}^{-1}.$$

### 7.6.8. Vysokotlaká rovnováha kapalina-pára

Výpočet rovnováhy kapalina-pára za vysokých tlaků vychází z rovnovážných podmínek

$$f_i^{(\ell)} = f_i^{(g)}, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (7.37)$$

$$T^{(\ell)} = T^{(g)}, \quad (7.38)$$

$$p^{(\ell)} = p^{(g)} \quad (7.39)$$

a k určení tlaku a fugacit se používají stavové rovnice schopné zachytit stavové chování obou fází.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



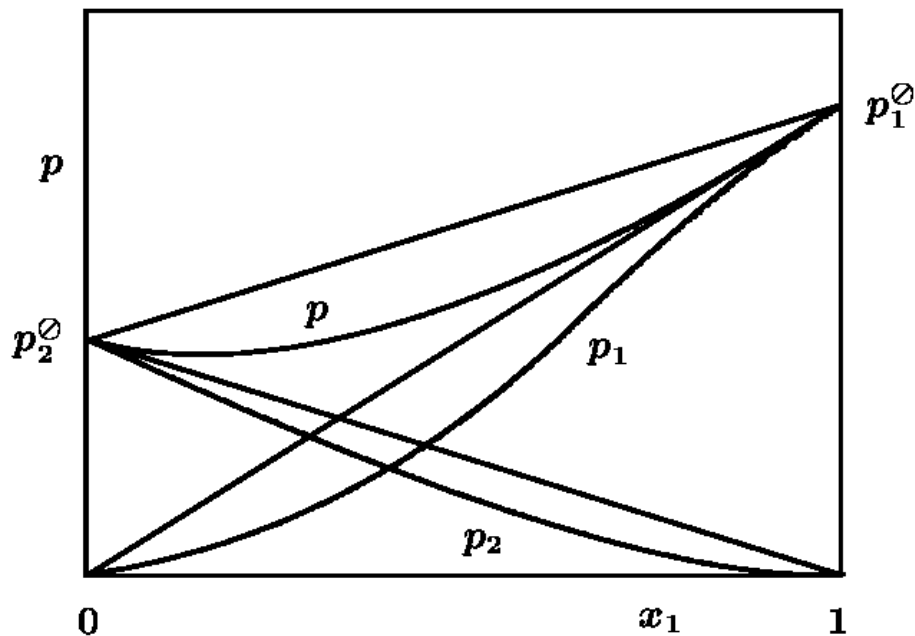
Strana 218 z 519

Zpět

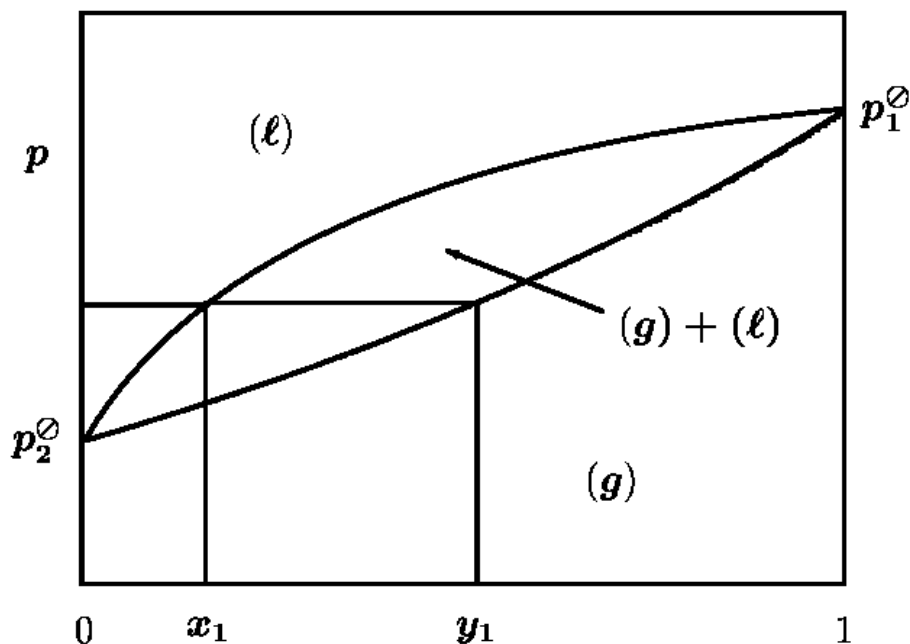
Celá obrazovka

Zavřít

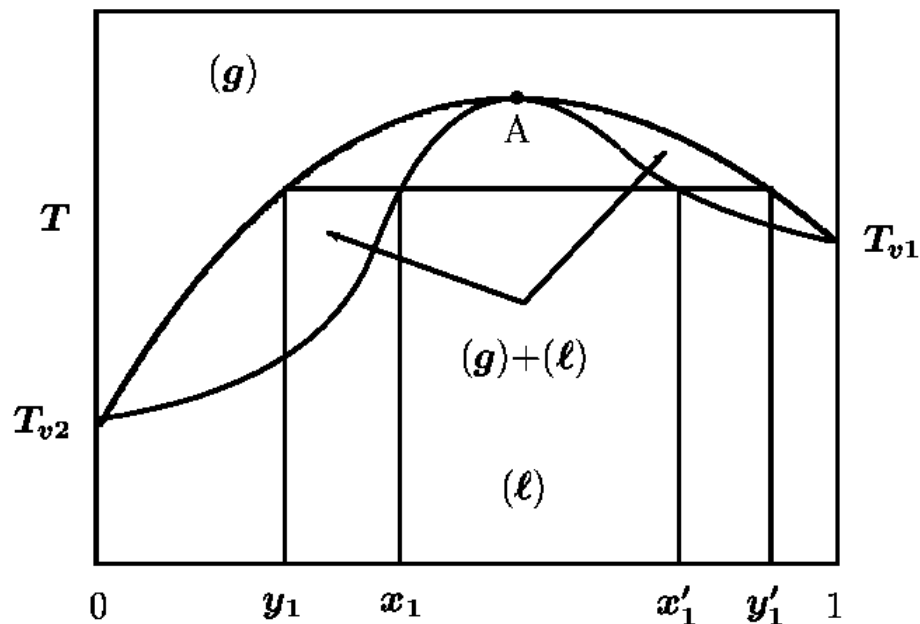
Konec



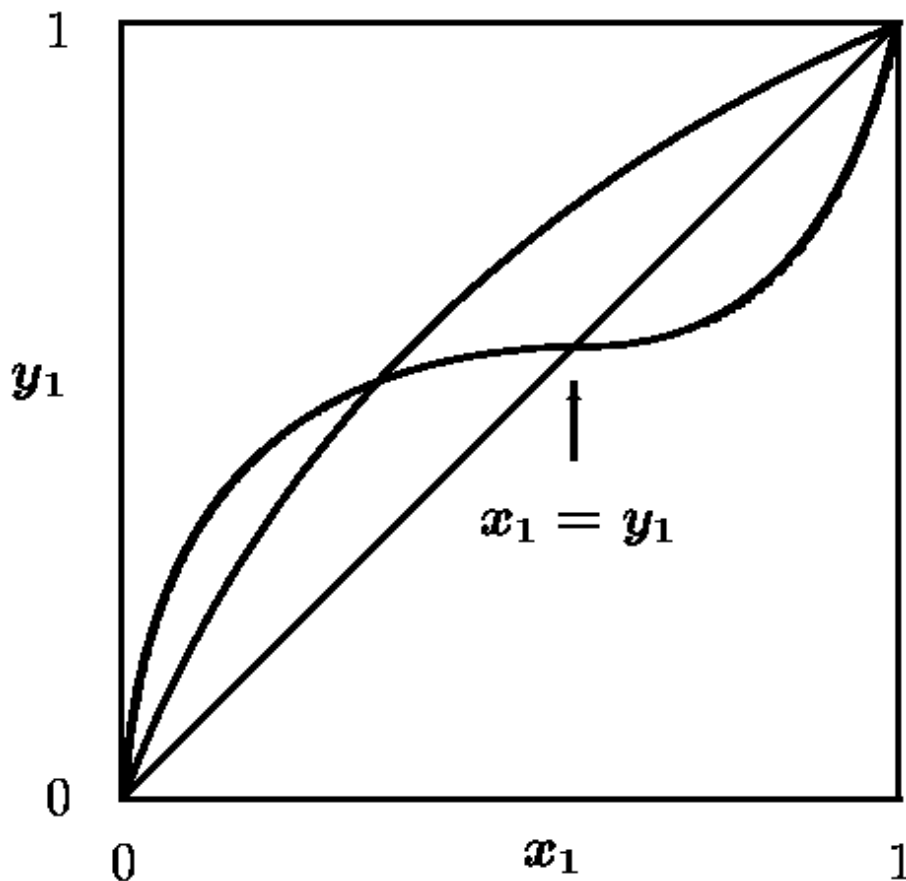
Obr. 7.5: Závislost celkového tlaku  $p$  a parciálních tlaků  $p_1$  a  $p_2$  na složení kapalné fáze ve dvousložkovém systému. Úsečky označují závislosti pro ideální směs.  $p_1^0$  a  $p_2^0$  jsou tlaky nasycených par složek.



Obr. 7.6: Izotermický diagram dvousložkového systému. Křivky znázorňují závislosti rosných tlaků a tlaků varu na molárním zlomku složky 1 v kapalně a parní fázi. Je-li složení kapaliny dáno hodnotou  $x_1$ , je složení páry dáno hodnotou  $y_1$ .



Obr. 7.7: Izobarický diagram dvousložkového systému s azeotropickým bodem. Horní křivka je závislost rosných teplot na molárním zlomku složky 1, spodní křivka závislost teplot varů.  $T_{v1}$  a  $T_{v2}$  jsou teploty varu čistých složek.



Obr. 7.8: y-x diagramy dvou dvousložkových systémů. Silnou čarou je zakreslena závislost složení parní fáze na složení kapalné fáze pro systém s pozitivním azeotropem; azeotropický bod je označen šipkou. Slabší čarou je zakreslena stejné závislost pro systém bez azeotropického bodu.

## 7.7. Rovnováha kapalina - plyn u směsí

Studuje se rozpustnost plynů v kapalinách v závislosti na teplotě, tlaku a složení kapaliny.

### 7.7.1. Základní pojmy

- **Pojem rovnováhy kapalina - plyn**

Mějme vícesložkový systém, tvořený dvěma koexistujícími fázemi - kapalnou a plynnou. Jestliže teplota systému je vyšší než kritická teplota některé složky, je nutno pro tuto složku použít standardní stav čisté hypotetické látky při nekonečném zředění (viz **6.5.3**). V takových případech hovoříme o rovnováze **kapalina - plyn**.

**Poznámka:**

Jestliže teplota systému je nižší než kritické teploty všech složek, můžeme počítat fázovou rovnováhu buď jako rovnováhu kapalina - pára, nebo jako rovnováhu kapalina - plyn.

- **Rozpustnost plynu**

Rozpustností plynu se rozumí rovnovážná koncentrace plynné složky v kapalně fázi o daném složení za dané teploty a tlaku.

### 7.7.2. Henryho zákon pro binární systém

Vztah

$$f_2 = K_H x_2, \quad (7.40)$$

kde  $f_2$  je fugacita složky 2 v plynné fázi a  $x_2$  je její molární zlomek v kapalině, se nazývá **Henryho zákonem** a konstanta  $K_H = f(T, p)$  se nazývá **Henryho konstantou**. Složkou 2 se rozumí ta složka, která převládá v plynu, složkou 1 ta, která převládá v kapalině.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana **223** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- Při větších odchylkách od Henryho zákona se vztah (7.40) zpřesňuje zavedením aktivitního koeficientu.

$$f_2 = K_H x_2 \gamma_2^{[x]}, \quad (7.41)$$

kde  $\gamma_2^{[x]}$  definovaný vztahem (6.101) je funkcí složení.

- Při nízkých tlacích lze plynnou fázi aproximovat ideálním plynem a nahradit fugacitu složky jejím parciální tlakem. Rovnice (7.40) přejde na

$$p_2 = p y_2 = K_H x_2, \quad (7.42)$$

kde  $y_2$  je molární zlomek složky 2 v plynu. Také rovnice (7.42) se někdy nazývá Henryho zákonem.

- Je-li kapalná fáze ideálním roztokem, plynná fáze ideálním plynem a  $x_1 \rightarrow 1$  platí následující relace mezi parciálním tlakem složky 2 a celkovým tlakem

$$p_2 = p y_2 = p - p_1^\ominus, \quad (7.43)$$

kde  $p_1^\ominus$  je tlak nasycených par složky 1.

### Příklad:

Ve 100 g vody ( $n = 5,551$  mol) se při teplotě  $4^\circ\text{C}$  rozpustí 0,05 mol  $\text{CO}_2$  při normálním tlaku. Určete Henryho konstantu, je-li  $p_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus(4^\circ\text{C}) = 813$  Pa.

**Řešení:** Molární zlomek  $\text{CO}_2$  v kapalině je

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{0,05}{5,551 + 0,05} = 0,00893.$$

Ze vztahu (7.42) a (7.43) dostaneme

$$K_H = p_{\text{CO}_2} / x_{\text{CO}_2} = \frac{p - p_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus}{x_{\text{CO}_2}} = \frac{101325 - 813}{0,00893} = 11,26 \text{ MPa}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 224 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Henryho zákon je aproximativní vzhledem k tomu, že předpokládá nezávislost  $K_H$  na složení. Je založen na předpokladu, že  $x_2 \ll 1$ , tj. že rozpustnost plynu v kapalině je malá.

### 7.7.3. Odhady Henryho konstanty

Henryho konstanta se obvykle určuje experimentálně z měření rozpustnosti plynu. Jestliže plynná složka je pod svou kritickou teplotou, můžeme Henryho konstantu odhadovat pomocí následujících vzorců.

Srovnáním (7.40) s (7.25) lze získat relaci

$$K_H = \gamma_2^\infty f_2^\bullet, \quad [T, p], \quad (7.44)$$

kde  $f_2^\bullet(T, p)$  je fugacita čisté složky 2 v kapalině a  $\gamma_2^\infty$  je limitní aktivitní koeficient složky 2 v kapalně směsi, v níž je tato složka nekonečně zředěná. Chová-li se plynná fáze ideálně, přejde (7.44) na

$$K_H = \gamma_2^\infty p_2^\ominus, \quad [T, p]. \quad (7.45)$$

Je-li navíc kapalná fáze ideálním roztokem (7.23), pak

$$K_H = p_2^\ominus, \quad [T, p]. \quad (7.46)$$

#### Příklad:

1. Odhadněte rozpustnost propanu v kapalném heptanu při 25°C a parciálním tlaku propanu 101 kPa. Tlak nasycených par propanu při této teplotě je 969 kPa. 2. Víte-li, že experimentální hodnota rozpustnosti, vyjádřená molárním zlomkem propanu, je 0,117, odhadněte  $\gamma_2^\infty$ .

**Řešení:** 1. Ze vztahů (7.42) a (7.46) dostaneme

$$x_{propan} = p_2 / K_H = p_2 / p_2^\ominus = 0,101 / 0,969 = 0,104.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 225 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Shoda s experimentální hodnotou 0,117 je velmi dobrá.

2. K odhadu limitního aktivního koeficientu použijeme vztah (7.45) a experimentální hodnotu rozpustnosti

$$\gamma_2^\infty = \frac{p_2}{p_2^\ominus \cdot (x_2)_{exp}} = 0,104/0,117 = 0,889.$$

## 7.7.4. Vliv teploty a tlaku na rozpustnost plynu

### Vliv teploty

Teplota ovlivňuje rozpustnost plynů prostřednictvím Henryho konstanty v (7.40). Přepočet  $K_H$  z jedné teploty na druhou se provádí podle vzorce

$$\ln K_H(T_2) = \ln K_H(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\overline{H}_2^\ominus}{RT^2} dT, \quad (7.47)$$

kde  $\overline{H}_2^\ominus = \overline{H}_2^\infty - H_{m,2}^\ominus$  je diferenciální rozpouštěcí teplo plynné složky v daném rozpouštědle (viz rovnice (6.56)).

### Vliv tlaku

Tlak ovlivňuje rozpustnost plynu jednak přímo, jednak prostřednictvím Henryho konstanty.

- Přímý vliv je patrný ze (7.42), podle kterého roste rozpustnost lineárně s rostoucím parciálním tlakem.
- Vliv tlaku na Henryho konstantu je dán relací

$$K_H(p_2) = K_H(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \frac{\overline{V}_2^\infty}{RT} dp, \quad (7.48)$$

kde  $\overline{V}_2^\infty$  je parciální molární objem rozpuštěného plynu v kapalně fázi při nekonečném zředění. Vzhledem k malé hodnotě  $\overline{V}_2^\infty/RT$  je tento vliv malý.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 226 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 7.7.5. Jiné způsoby vyjádření rozpustnosti plynů

Rozpustnost plynu lze též vyjádřit objemem plynu rozpuštěného v jednotkovém objemu rozpouštědla. Podle způsobu, jakým je definován objem rozpuštěného plynu jsou rozlišovány dva případy (v obou případech se předpokládá platnost stavové rovnice ideálního plynu).

- **Bunsenův absorpční koeficient** - objem rozpuštěného plynu je počítán při standardní teplotě  $T_{st} = 273,15 \text{ K}$  a daném parciálním tlaku  $p_2$ . Potom

$$\alpha = \frac{V_{T_{st}}^{(g)}}{V_1^{(\ell)}}. \quad (7.49)$$

Ve vztahu (7.49) je  $V_{T_{st}}^{(g)} = n_2 \mathbf{R} T_{st} / p_2$ . Častěji se lze setkat s alternativním zápisem

$$\alpha = \frac{V_{st}^{(g)} p_{st}}{V_1^{(\ell)} p_2} = \frac{n_2 \mathbf{R} T_{st}}{n_1 V_{m,1}^{(\ell)} p_2}, \quad (7.50)$$

kde  $V_{st}^{(g)} = n_2 \mathbf{R} T_{st} / p_{st}$  je objem rozpuštěného plynu počítaný ze stavové rovnice ideálního plynu při  $T_{st} = 273,15 \text{ K}$  a  $p_{st} = 101,325 \text{ kPa}$ .  $V_1^{(\ell)} = n_1 V_{m,1}^{(\ell)}$  je objem  $n_1$  molů rozpouštědla za dané teploty a tlaku.  $p_2 = p y_2$  je parciální tlak plynu. Jednotka: bezrozměrná veličina.

- **Ostwaldův absorpční koeficient** - objem rozpuštěného plynu je počítán při dané teplotě a daném parciálním tlaku.

$$\beta = \frac{V_2^{(g)}}{V_1^{(\ell)}}, \quad (7.51)$$

kde  $V_2^{(g)} = n_2 \mathbf{R} T / p_2$  je objem rozpuštěného plynu počítaný ze stavové rovnice ideálního plynu při teplotě systému a parciálním tlaku  $p_2$ .  
Jednotka: bezrozměrná veličina.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 227 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- **Přepočty mezi koeficienty**

$$\alpha = \beta \frac{T_{st}}{T}. \quad (7.52)$$

Molární zlomek plynu v kapalně fázi,  $x_2$ , můžeme vypočítat z absorpčních koeficientů podle rovnice

$$x_2 = \left(1 + \frac{RT}{V_{m,1}^{(\ell)} p_2 \beta}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{RT_{st}}{V_{m,1}^{(\ell)} p_2 \alpha}\right)^{-1} \quad (7.53)$$

**Příklad:**

V 1 dm<sup>3</sup> vody při 17°C se rozpustí 1 dm<sup>3</sup> plynného CO<sub>2</sub> za parciálního tlaku oxidu uhličitého  $p_{CO_2} = 101,32$  kPa. Vypočtete Bunsenův a Ostwaldův absorpční koeficient.

**Řešení:** Ze zadání plyne  $V_2^{(g)} = 1$  dm<sup>3</sup> a  $V_1^{(\ell)} = 1$  dm<sup>3</sup>. Dosazením do vztahu (7.51) dostaneme  $\beta = 1$ . Bunsenův absorpční koeficient dostaneme z (7.52)

$$\alpha = 1 \cdot \frac{273,15}{273,15 + 17} = 0,941.$$

## 7.7.6. Rovnováha kapalina - plyn ve složitějších soustavách

Uvažujeme zde rozpustnost směsi plynů v kapalině, rozpustnost plynu ve směsi kapalin a rozpustnost plynu ve vodných roztocích solí.

- **Rozpustnost plyných směsí v kapalině**

Henryho zákon (7.40) lze bezprostředně rozšířit na případ  $(k-1)$ -složkové plyné směsi

$$f_i = K_{H\,1i} x_i, \quad i = 2, 3, \dots, k, \quad (7.54)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 228 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $K_{H1i}$  je Henryho konstanta složky  $i$  v kapalně složce 1. Není-li rozpustnost plynů příliš vysoká, lze  $K_{H1i}$  ztotožnit s Henryho konstantou v binárním systému, obsahujícím kapalnou složku 1 a plynnou složku  $i$ .

- **Rozpustnost plynu ve směsi kapalin**

Platí zde vztah (7.40) s tím, že Henryho konstanta je funkcí nejen teploty a tlaku, ale také složení kapaliny.

- **Rozpustnost plynu ve vodných roztocích solí**

Stejně jako u směsi kapalin závisí Henryho konstanta na složení, tj. na koncentraci vodného roztoku. Přítomnost soli může zvyšovat rozpustnost plynu v porovnání s rozpustností v čisté vodě - tento jev se nazývá **vsolovací efekt**, nebo (a to je častější případ) může rozpustnost snižovat - **vysolovací efekt**.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 229 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 7.8. Rovnováha kapalina - kapalina

Některé kapaliny jsou navzájem omezeně mísitelné (například voda a fenol) a jejich směs se rozdělí na dvě kapalné fáze. Studují se závislosti mezi složením kapalných fází a teplotou, závislosti na tlaku jsou malé a obvykle se nezkoumají.

### Poznámka:

Rovnováha mezi kapalnými fázemi je typická pro směsi; v jednosložkových systémech neexistuje.

### 7.8.1. Podmínky rovnováhy za konstantní teploty a tlaku

Intenzivní kritérium rovnováhy (7.4) mezi  $f$  kapalnými fázemi v  $k$ -složkovém systému lze psát ve tvaru

$$x_i^{(1)}\gamma_i^{(1)} = x_i^{(2)}\gamma_i^{(2)} = \dots = x_i^{(f)}\gamma_i^{(f)}, \quad i = 1, 2, \dots, k. \quad (7.55)$$

Známe-li složení jedné kapalné fáze a aktivitní koeficienty, můžeme z rovnic (7.55) počítat složení dalších kapalných fází.

### Poznámka:

Vzhledem k tomu, že aktivitní koeficienty jsou nelineárními funkcemi složení (viz např. (6.115)), je při výpočtu složení koexistujících fází nezbytné řešit soustavu nelineárních rovnic.

### 7.8.2. Dvousložkový systém se dvěma kapalnými fázemi

Průběh binodální křivky bývá u těchto systémů zobrazován v izobarických diagramech  $T$ - $x_1$  (viz obr.7.9). Složení koexistujících fází se mění s teplotou, konody jsou rovnoběžné s osou  $x$ . Bodu  $K$  přísluší **horní kritická rozpouštěcí teplota**, což je nejvyšší teplota, za níž se systém ještě může rozpadnout na dvě fáze. Existují též systémy s **dolní kritickou rozpouštěcí teplotou**, případně s horní i dolní kritickou rozpouštěcí teplotou.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 230 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

### 7.8.3. Dvousložkový systém se dvěma kapalnými fázemi a fází plynou

Za konstantního tlaku nemá tento systém žádný stupeň volnosti (viz 7.3). Teplota se nebude měnit, dokud jedna z fází nevymizí (viz 7.4.3).

- **Heterogenní azeotrop**

Pokud jsou v rovnováze dvě kapalné fáze s fází plynou, pro jejíž složení platí  $y_1 \in (x_1^{(\ell_1)}, x_1^{(\ell_2)})$ , mluvíme o heterogenním azeotropu (viz obr.7.2, kde  $(\alpha) = (g)$ ,  $(\beta) = (\ell_1)$  a  $(\gamma) = (\ell_2)$ ).

**Poznámka:**

U heterogenního azeotropu není složení parní fáze shodné se složením rovnovážných kapalných fází.

- **Ideální parní fáze, obě složky zcela nemísitelné v kapalně fázi**

Celkový tlak nad heterogenní směsí je

$$p = p_1^\circ + p_2^\circ \quad (7.56)$$

a složení parní fáze

$$y_1 = \frac{p_1^\circ}{p_1^\circ + p_2^\circ} \cdot \quad (7.57)$$

**Poznámka:**

Důsledek vztahu (7.56) je, že heterogenní směs dvou velmi málo mísitelných látek vře při nižší teplotě, než je bod varu kterékoliv složky.

### 7.8.4. Třísložkový systém se dvěma kapalnými fázemi

Na obr.7.10 je zobrazena binodála EKF a konoda EDF. Systém o globálním složení daném bodem  $D$  se rozpadne na dvě kapalné fáze, jejichž složení je dáno (viz 7.4.4)

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 231 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

body  $E$  a  $F$  na binodále. Poměr látkových množství obou kapalných fází je dán pákovým pravidlem (viz **7.4.5**). V bodě  $K$  (kritickém bodě) složení obou koexistujících fází splývají.

- **Rozdělovací koeficient** je definován jako poměr molárních zlomků nebo koncentrací i-té složky v jedné a druhé kapalně fázi

$$K_{x,i} = \frac{x_i^{(\ell_1)}}{x_i^{(\ell_2)}} \quad \text{nebo} \quad K_{c,i} = \frac{c_i^{(\ell_1)}}{c_i^{(\ell_2)}}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (7.58)$$

Ze (7.55) zároveň plyne

$$K_{x,i} = \frac{\gamma_i^{(\ell_2)}}{\gamma_i^{(\ell_1)}}. \quad (7.59)$$

Z tohoto vztahu je zřejmé, že rozdělovací koeficient závisí obecně na teplotě, tlaku a složení; v kritickém bodě (bod  $K$  na obr.7.10) jsou rozdělovací koeficienty rovny 1.

- **Extrakce, Nernstův rozdělovací zákon**

Mějme dvě nemísitelné kapaliny, složky 1 a 2. V kapalině 1 je rozpuštěna další látka - složka 3. Přidáme-li ke směsi látek 1 a 3 látku 2, pak převedení části rozpuštěné látky z kapaliny 1 do kapaliny 2 nazýváme extrakcí. Označíme-li  $n_0$  původní látkové množství extrahované látky, které je obsaženo v objemu  $V_1$  rozpouštědla 1 a  $n_p$  látkové množství, které během extrakce přejde do rozpouštědla 2, jehož objem je  $V_2$ , platí

$$n_p = n_0 \frac{K_{c,3}V_2}{V_1 + K_{c,3}V_2}. \quad (7.60)$$

Provádí-li se extrakce  $k$ -krát stejným množstvím  $V_2$  čistého rozpouštědla 2, platí pro zbytkové množství  $n_z$  vzorec

$$n_z = n_0 - n_p = n_0 \left( \frac{V_1}{V_1 + K_{c,3}V_2} \right)^k. \quad (7.61)$$



### Poznámka:

V Nernstově rozdělovacím zákonu (7.60) se předpokládá konstantní hodnota rozdělovacího koeficientu. Tento předpoklad je oprávněný, když je rozpustnost složky 3 v obou nemísitelných kapalinách malá. Při nekonečném zředění složky v obou kapalných fázích nabývá rozdělovací koeficient mezní hodnoty, která je dána poměrem limitních aktivitních koeficientů ( srovnej s (7.59)).

### Příklad:

1000 cm<sup>3</sup> vody obsahuje  $n_0 = 0,0001$  mol jódu. Jaké látkové množství jódu zůstane ve vodném roztoku po extrakci sirouhlikiem, použijeme-li: a) 50 cm<sup>3</sup> jednorázově, b) 5 krát 10 cm<sup>3</sup>? Nernstův rozdělovací koeficient je roven  $K_{c,I_2} = c_{I_2}^{(\text{sirouhlik})} / c_{I_2}^{(\text{voda})} = 600$ .

**Řešení:** V případě a) dostaneme ze vztahu (7.61)

$$n_z = 0,0001 \frac{1000}{1000 + 50 \cdot 600} = 3,33 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

a v případě b)

$$n_z = 0,0001 \left( \frac{1000}{1000 + 10 \cdot 600} \right)^5 = 5,94 \cdot 10^{-9} \text{ mol.}$$

V případě b), tj. po pětinasobném vytřepání, zůstane ve vodě asi 500-krát méně jódu než při jednorázové extrakci.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



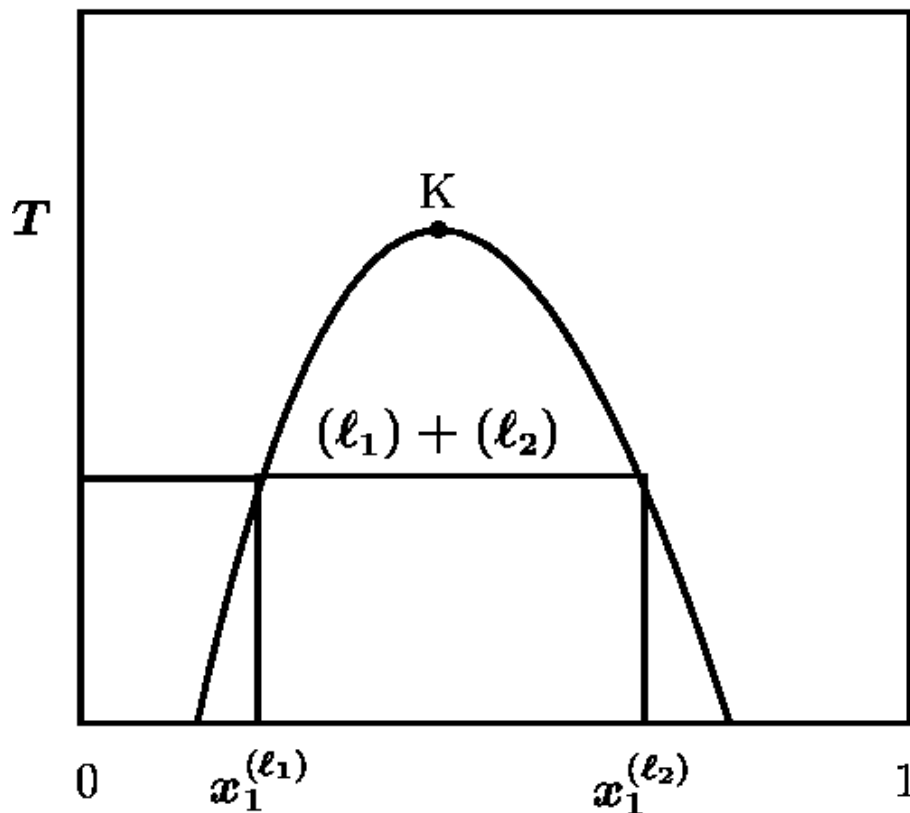
Strana 233 z 519

Zpět

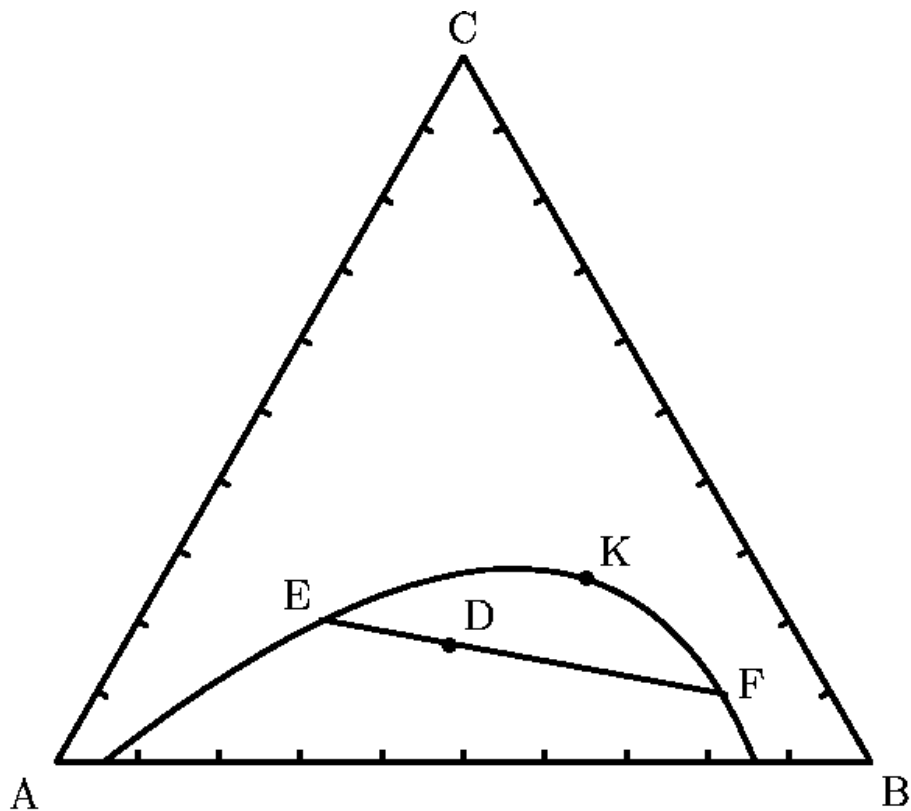
Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Obr. 7.9: Izobarický diagram dvousložkového systému se dvěma kapalnými fázemi. Křivka popisuje závislost rovnovážné teploty na složení omezeně mísitelných kapalných fází  $\ell_1$  a  $\ell_2$ . Bod  $K$  je horní rozpouštěcí kritický bod.



Obr. 7.10: Izobaricko-izotermický diagram tříslložkového systému.

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)

[◀◀](#)

[▶▶](#)

[◀](#)

[▶](#)

Strana 235 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

## 7.9. Rovnováha kapalina-pevná fáze u směsí

Studují se zde závislosti mezi teplotou a složením fází při tuhnutí a tání směsí. Vliv tlaku na tání a tuhnutí je malý a obvykle se nezkoumá.

### 7.9.1. Základní pojmy

Upozornění: vzhledem k tomu, že většina experimentálních dat o rovnováze kapalina - pevná fáze je při atmosférickém tlaku, nebývá hodnota rovnovážného tlaku v těchto případech často vůbec uváděna.

- Množina rovnovážných teplot tuhnutí (viz **7.1.10**) měnících se v daném systému se složením kapalné fáze (horní čára u binárního systému na obr.**7.12**) se nazývá **liquidus**.
- Množina rovnovážných teplot tání (viz **7.1.8**) měnících se v daném systému se složením pevné fáze (spodní čára u binárního systému na obr.**7.12**) se nazývá **solidus**.
- **Eutektický bod** (označený  $E$  na obr.**7.11**, **7.13**, **7.14a**, **7.15**) se u dvousložkového systému definuje jako bod, v němž se protínají obě křivky liquidu, jejichž směrnice mají v okolí tohoto bodu opačná znaménka. V tomto bodě se vyskytují 3 fáze v rovnováze a podle Gibbsova fázového zákona (viz **7.3**) systém v tomto bodě nemá za konstantního tlaku žádný stupeň volnosti.
- **Peritektický bod** (označený  $P$  na obr.**7.14b**, **7.15b**) je bod, v jehož okolí mají směrnice obou křivek tuhnutí stejné znaménko. V tomto bodě se vyskytují 3 fáze v rovnováze a podle Gibbsova fázového zákona (viz **7.3**) systém v tomto bodě nemá za konstantního tlaku žádný stupeň volnosti.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 236 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

### 7.9.2. Obecná podmínka rovnováhy

Z intenzivního kritéria rovnováhy (7.2)  $\mu_i^{(\ell)} = \mu_i^{(s)}$  lze odvodit

$$\ln \frac{\gamma_i^{(\ell)} x_i^{(\ell)}}{\gamma_i^{(s)} x_i^{(s)}} = \int_{T_i}^T \frac{\Delta H_{i,\text{tání}}}{RT^2} dT. \quad (7.62)$$

K integraci je zapotřebí znát závislost entalpie tání čisté  $i$ -té složky  $\Delta H_{i,\text{tání}}$  na teplotě,  $T_i$  je teplota tání čisté  $i$ -té složky.

### 7.9.3. Dvousložkové systémy s úplně nemísitelnými složkami v pevné fázi

Koexistenční křivka kapalně směsi s krystaly složky 2 (čára  $T_2E$  na obr.7.11) je dána rovnicí

$$\ln \gamma_2^{(\ell)} x_2^{(\ell)} = \int_{T_2}^T \frac{\Delta H_{2,\text{tání}}}{RT^2} dT. \quad (7.63)$$

a koexistenční křivka kapalně směsi s krystaly složky 1 (čára  $ET_1$ ) rovnicí

$$\ln \gamma_1^{(\ell)} x_1^{(\ell)} = \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_{1,\text{tání}}}{RT^2} dT. \quad (7.64)$$

Společným řešením obou rovnic je teplota a složení eutektického bodu  $E$  (viz 7.9.1)

#### Poznámka:

Většina organických látek se v pevné fázi nemísí.

#### • Ideální rozpustnost

Tvoří-li kapalná fáze ideální roztok a entalpie tání málo závisí na teplotě, platí

$$-\ln x_1^{(\ell)} = \frac{\Delta H_{1,\text{tání}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7.65)$$

a podobně pro druhou část větve. Odtud vyplývá:

1. Směrnice závislosti  $T - x_1$  nezávisí na látce 2.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 237 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

2. Rozpustnost roste s rostoucí teplotou.

3. Ze dvou látek se zhruba stejnými entalpiemi tání se bude více rozpouštět ta s nižší teplotou tání.

4. Ze dvou látek se srovnatelnou teplotou tání se bude více rozpouštět ta s nižší entalpií tání.

- Pro závislost rozpustnosti solí na teplotě platí pro nízké hodnoty molality

$$\ln \frac{m_1^{(\ell)}(T)}{m_1^{(\ell)}(T')} = \frac{\overline{H}_1^{\otimes}}{\nu R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right), \quad (7.66)$$

kde  $\nu$  je celkový počet iontů, na který sůl o molalitě  $m_1^{(\ell)}$  v daném rozpouštědle disociuje a  $\overline{H}_1^{\otimes}$  je její poslední diferenciální rozpouštěcí teplo.

- **Snížení teploty tání** přidáním netěkavé komponenty 2 do čisté kapalně látky 1 za tvorby velmi zředěného ideálního roztoku.

Platí

$$\Delta T = T_1 - T \doteq K_k m_2 = K_k \frac{m_2}{M_2 m_1}, \quad (7.67)$$

kde  $T$  je teplota tání zředěného roztoku,  $T_1$  je teplota tání čistého rozpouštědla,  $m_2$  označuje molalitu rozpuštěné látky<sup>2</sup>,  $m_1$  resp.  $M_2$  označuje hmotnost příslušné složky a  $K_k$  kryoskopickou konstantu, již je možno určit z vlastností čistého rozpouštědla

$$K_k = \frac{RT_1^2 M_1}{\Delta H_{1,\text{tání}}}. \quad (7.68)$$

#### 7.9.4. Dvousložkové systémy s úplně mísitelnými složkami v kapalně i pevně fázi

Na obr. 7.12 je liquidus vyznačen silnější čarou, solidus slabší čarou. Obě křivky lze

<sup>2</sup>Jestliže rozpuštěná látka v roztoku disociuje, je třeba místo  $m_2$  dosazovat do vzorce  $m_2 \nu \alpha$ , kde  $\nu$  je počet částic vzniklých disociací molekuly a  $\alpha$  stupeň disociace.

vypočítat řešením dvou rovnic (7.62) pro  $i = 1$  a  $2$ , známe-li závislost všech aktivitních koeficientů na složení. Někdy se lze setkat s typem na obr. 7.12b, kde se liquidus a solidus setkávají. Jde o obdobu azeotropického bodu u rovnováhy kapalina - pára (viz 7.6.6).

### 7.9.5. Dvousložkové systémy s omezeně mísitelnými složkami v kapalně nebo pevné fázi

- Složky omezeně mísitelné v kapalně fázi a úplně nemísitelné v pevné fázi. Obr. 7.13 je rozšířením obr. 7.11 o oblast dvou kapalin. Body  $C$ ,  $D$ ,  $E$  představují koexistenci tří fází a počet stupňů volnosti se snižuje podle Gibbsova fázového zákona (viz 7.3) na nulu.
- Složky úplně mísitelné v kapalně fázi a omezeně mísitelné v pevné fázi  
Případ zobrazený na obr. 7.14a přejde při velkých rozdílech v bodech tání na případ na obr. 7.14b.  $E$  označuje eutektický,  $P$  peritektický bod (viz 7.9.1).

### 7.9.6. Tvorba sloučeniny v pevné fázi

Na obr. 7.15a tvoří látky 1 a 2 sloučeninu o složení  $x'_1$ , stálou při své teplotě tání  $T'$ , která se nazývá **kongruentní bod tání**. Na obr. 7.15b není sloučenina o složení  $x'_1$  stálá při své teplotě tání a  $T'$  se nazývá **inkongruentní bod tání** vzhledem k tomu, že - na rozdíl od kongruentního bodu tání - je zde různé složení kapalně a pevné fáze.

### 7.9.7. Třísložkové systémy

Třísložkový diagram vymezuje oblasti homogenní a heterogenní v třísložkovém systému za konstantní teploty a tlaku (obvykle atmosférického).

Na obr. 7.4 je rozpustnost 2 solí  $A$  a  $B$  ve vodě (složka  $C$ ). Kapalná fáze je na obrázku značena  $(\gamma)$ , pevné fáze  $(\alpha)$  a  $(\beta)$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 239 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Chceme-li sledovat změny rovnovážného složení při různých teplotách je nutno použít prostorových diagramů.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 240 z 519

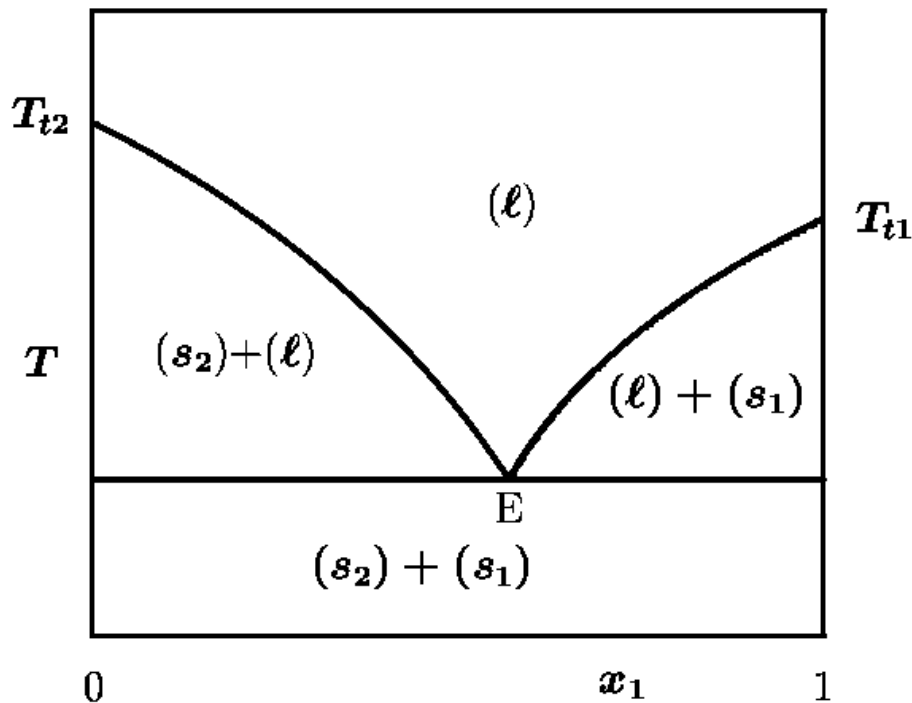
Zpět

Celá obrazovka

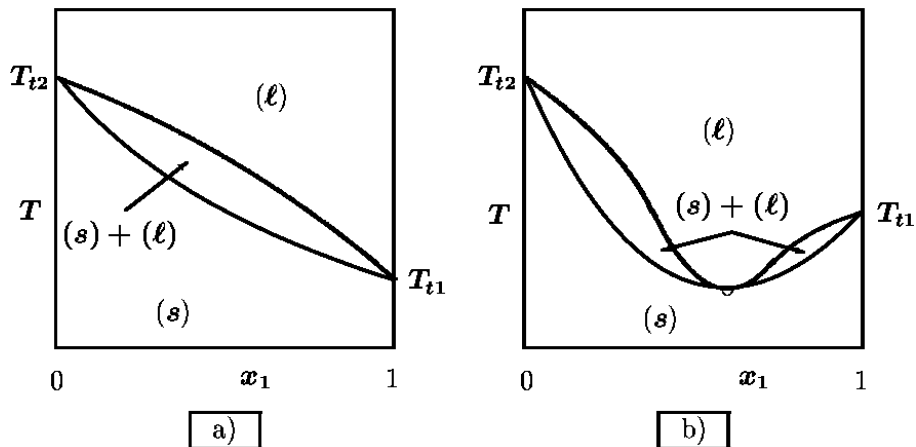
Zavřít

Konec

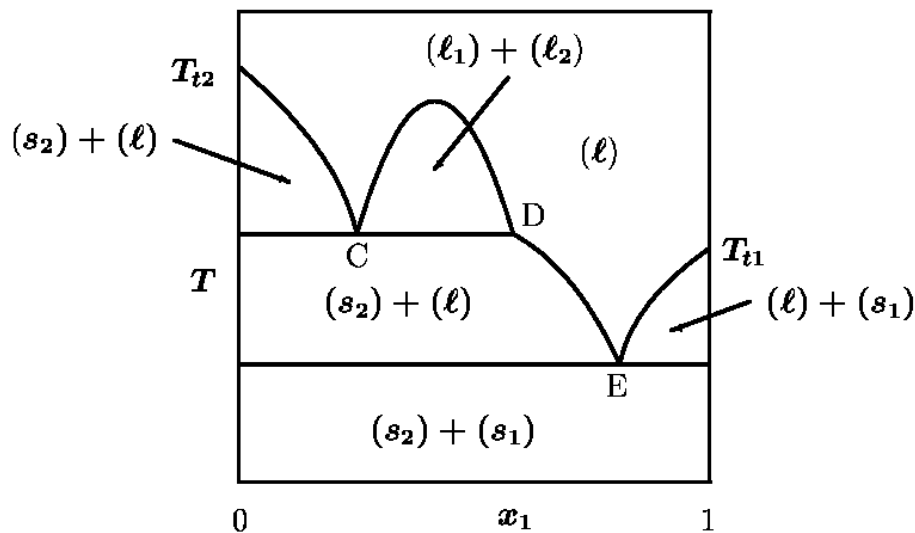




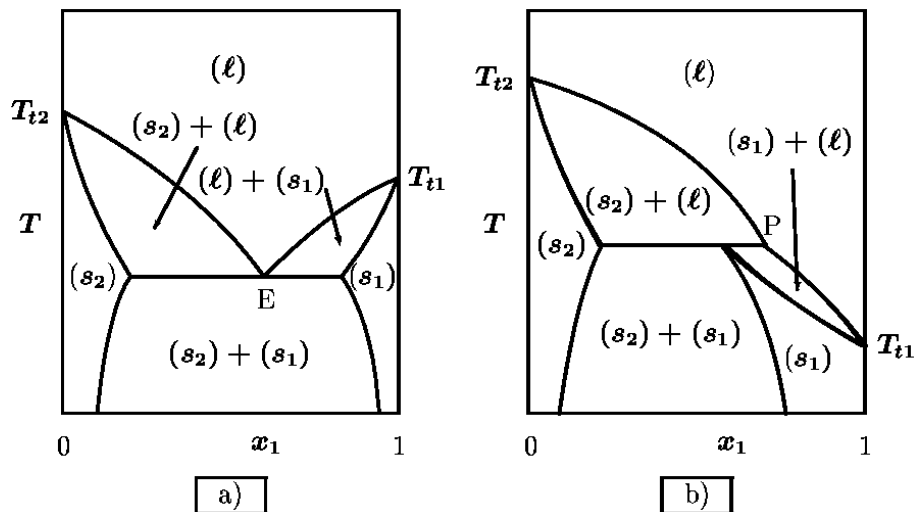
Obr. 7.11: Závislost teploty tuhnutí na složení u dvousložkového systému se složkami nemísitelnými v pevné fázi.  $T_{t1}$  a  $T_{t2}$  jsou teploty tuhnutí čistých složek 1 a 2,  $E$  je eutektický bod.



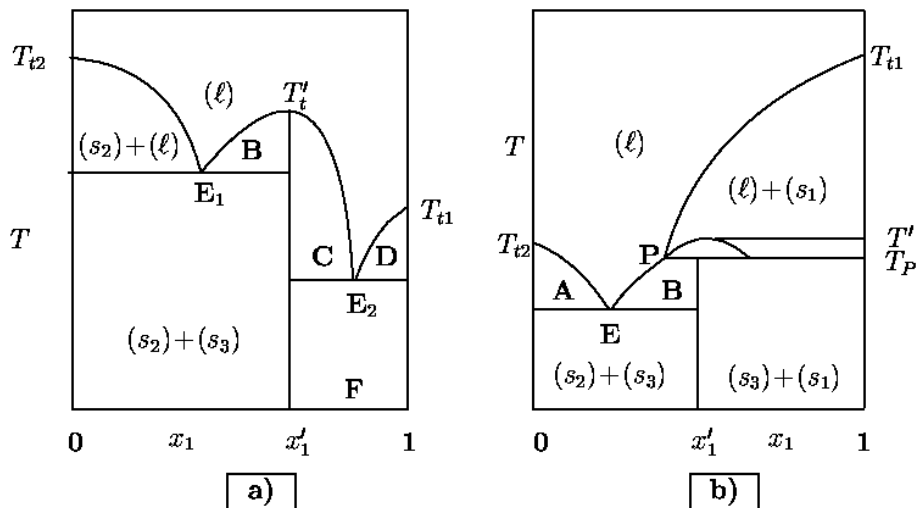
Obr. 7.12: Dva případy závislosti teplot tuhnutí (horní křivky) a tání (spodní křivky) na složení u dvousložkového systému s oběma složkami úplně mísitelnými v kapalně i pevné fázi. Případ b) je obdobou azeotropického chování.



Obr. 7.13: Závislost teplot tuhnutí na složení pro dvousložkový systém; kapalně fáze jsou omezeně mísitelné, pevné fáze jsou nemísitelné.



Obr. 7.14: Závislost teplot tuhnutí (horní křivky) a tání (spodní křivky) na složení pro dvousložkový systém; složky jsou úplně mísitelné v kapalně fázi, pevné fáze jsou omezeně mísitelné. Případ a) je typický pro směsi s malými rozdíly v teplotách tání čistých složek; případ b) pro směsi s velkými rozdíly v teplotách tání čistých složek.



Obr. 7.15: Závislost teplot tuhnutí a tání na složení pro dvousložkové systémy, jejichž složky tvoří sloučeninu v pevné fázi. V případě a) je sloučenina stálá při teplotě tání, v případě b) je nestálá při teplotě tání. Písmeny jsou označeny následující oblasti a body: A -  $(s_2) + (\ell)$ , B -  $(s_3) + (\ell)$ , C -  $(s_3) + (\ell)$ , D -  $(s_1) + (\ell)$ , E,  $E_1$ ,  $E_2$  - eutektické body, P - peritektický bod, F -  $(s_1) + (s_3)$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 245 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 7.10. Rovnováha plyn-pevná fáze u směsí

Studují se zde závislosti mezi teplotou, tlakem a složením fází při sublimaci a desublimaci směsí.

### 7.10.1. Obecná podmínka rovnováhy

Z intenzivního kritéria rovnováhy (7.2)  $\mu_i^{(g)} = \mu_i^{(s)}$  lze odvodit

$$\ln \frac{f_i^{(g)} / f_i^{\bullet, (g)}}{\gamma_i^{(s)} x_i^{(s)}} = \int_{T_i}^T \frac{\Delta H_{i, \text{subl.}}}{RT^2} dT - \int_{p_i^{\ominus}}^p \frac{\Delta V_{i, \text{subl.}}}{RT} dp. \quad (7.69)$$

K integraci je zapotřebí znát závislost objemové změny při sublimaci na tlaku a závislost sublimační entalpie čisté  $i$ -té složky  $\Delta H_{i, \text{subl.}}$  na teplotě.  $T_i$  je teplota sublimace čisté  $i$ -té složky,  $p_i^{\ominus}$  k ní příslušný tlak nasycených par.

### 7.10.2. Izobarická rovnováha v dvousložkovém systému

Pro binární směs, jejíž složky tvoří ideální plynou směs nad pevnou fází čistých krystalů složky 1 platí, je-li  $\Delta H_{i, \text{subl.}}$  nezávislé na teplotě

$$-\ln y_1^{(g)} = \frac{\Delta H_{1, \text{subl.}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (7.70)$$

kde  $T_1$  je teplota tání čisté látky 1. Stejný vztah platí i pro druhou složku. Společným řešením rovnic pro obě složky je teplota a složení v bodě  $E$ , který se nazývá **eutektickým bodem páry**. Na obrázku 7.16a je zobrazena závislost složení parní fáze na teplotě pro tento případ.

### 7.10.3. Izotermická rovnováha v dvousložkovém systému

Uvažujme směs, jejíž složky tvoří ideální plynou směs a jsou v pevné fázi nemísitelné. Vzhledem k tomu, že objem pevné fáze je zpravidla mnohem menší než objem

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



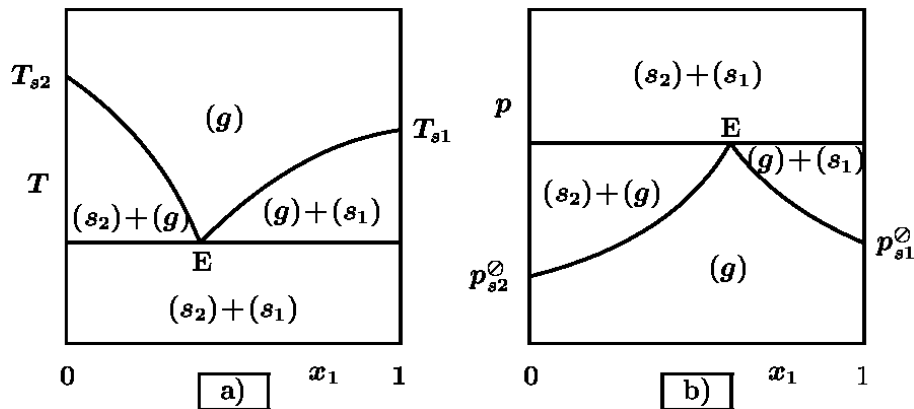
Strana 246 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Obr. 7.16: Fázová rovnováha pevná látka-plyn v dovousložkových soustavách, jejichž složky jsou nemísitelné v pevné fázi. a) Závislost teploty sublimace na složení (izobarický diagram); b) závislost tlaku sublimace na složení (izotermický diagram).

fáze plynné, můžeme sublimační objem nahradit objemem ideálního plynu  $\Delta V_{i,subl.} \doteq RT/p$ . Potom pro molární zlomky složek v plynné fázi platí

$$y_i^{(g)} = \frac{p_i^\circ}{p}. \quad (7.71)$$

Závislost složení parní fáze na tlaku je na obr. 7.16b.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 247 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 7.11. Osmotická rovnováha

Mějme roztok (tuto fázi označme '), oddělený od čistého rozpouštědla (tuto fázi budeme značit '') semipermeabilní membránou, tj. membránou, jíž mohou pronikat pouze molekuly rozpouštědla. Aby mohla být splněna podmínka rovnováhy (7.2), musí být obě fáze, oddělené membránou, pod různým tlakem. Jejich rozdíl se nazývá **osmotický tlak**

$$\pi = p' - p'' . \quad (7.72)$$

Pro osmotický tlak platí

$$\pi = - \frac{\phi_1 RT \ln x_1}{V_1^\bullet} , \quad (7.73)$$

kde  $\phi_1$  je osmotický koeficient viz (6.111),  $x_1$  je molární zlomek rozpouštědla a  $V_1^\bullet$  je molární objem čistého rozpouštědla při středním tlaku  $(p' + p'')/2$ .

Pro velmi zředěné, ideální a nestlačitelné roztoky se (7.73) zjednoduší na

$$\pi = RT \sum_{i=2}^n c_i , \quad (7.74)$$

kde  $c_i$  jsou látkové koncentrace částic (molekul nebo iontů) rozpuštěných látek. Tato rovnice se nazývá **van't Hoffova**. Podle ní nezávisí osmotický tlak na druhu rozpouštědla.

**Reverzní osmosou** je možné získat zvýšením tlaku nad membránou čistou kapalinu z roztoku.

### Příklad:

Pod jakým osmotickým tlakem musí být roztok sacharosy ve vodě o látkové koncentraci  $0,1923 \text{ mol/dm}^3$ , oddělený od čisté vody semipermeabilní membránou, aby nedocházelo při teplotě  $60^\circ\text{C}$  ani k jeho zředování ani k reverzní osmose?

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 248 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)



**Řešení:** Ze zadání vyplývá  $c = 192,3 \text{ mol/m}^3$ . Podle (7.74) platí

$$\pi = RTc_2 = 8,314 \cdot 333,15 \cdot 192,3 = 532,6 \text{ kPa}$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 249 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

# Kapitola 8

## Chemická rovnováha

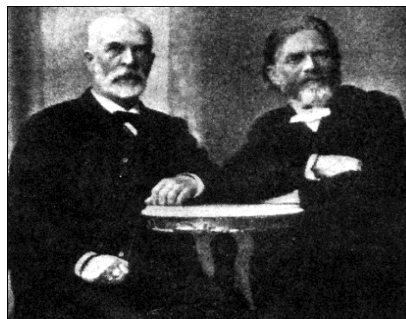
Tato kapitola se zabývá systémy, ve kterých probíhají chemické reakce. Složení reagujícího systému se v průběhu chemické reakce blíží složení rovnovážnému. Zjišťováním rychlosti, s níž je tato rovnováha dosažitelná, se zabývá další obor fyzikální chemie, chemická kinetika (viz **Kapitola 9**). Výpočty rovnovážného složení a vlivu teploty, tlaku a nereagujících složek na složení systému ve stavu chemické rovnováhy jsou podrobně ukázány pro jednu reakci, v závěru kapitoly je naznačen postup výpočtu pro více současně probíhajících reakcí.

*C.M.Guldberg*

*(1836-1902)*

*Peter Waage*

*(1833-1900)*



Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀

▶▶

◀

▶

Strana 250 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 8.1. Základní pojmy

- **Chemická reakce**

je proces (viz **1.4.3**), při němž se v důsledku srážky (ozáření, ...) tvoří nová uskupení atomů.

**Poznámka:**

Mezi chemické reakce se v termodynamice někdy zahrnují i fázové přeměny, např.  $C(\text{grafit}) = C(\text{diamant})$ .

- **Chemická rovnováha**

Je speciální případ termodynamické rovnováhy (viz **1.4.1**) a (viz **1.4.2**).

- **Rovnovážné složení** je složení systému, který je ve stavu chemické rovnováhy.

- **Jeden mol základních reakčních obrátů**

O jednom molu základních reakčních obrátů mluvíme, zreaguje-li podle zápisu (**8.1**) dané reakce  $a$  mol látky A,  $b$  mol látky B, ... na  $s$  mol látky S,  $t$  mol látky T, ...



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **251** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

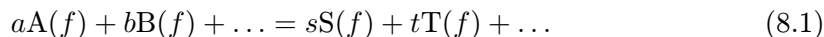
Zavřít

Konec

## 8.2. Systémy s jednou chemickou reakcí

### 8.2.1. Obecný zápis chemické reakce

V chemii je zvykem zapisovat chemickou reakci takto (viz **5.1**):



A, B, ... zde reprezentují **výchozí** nebo též vstupní chemická individua, S, T, ... **produkty** dané chemické reakce,  $a, b, \dots, s, t, \dots$  příslušný stechiometrický koeficient. Odečtením levé strany v rovnici (8.1) získáme alternativní zápis

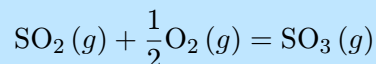
$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i(f). \quad (8.2)$$

Symbolika : Chemická individua (v prvním případě značena A, B, ..., S, T, ...) jsou zde označena  $R_1, \dots, R_n$ , stechiometrické koeficienty (v prvním případě značeny symbolem látky, k níž se vztahují) jsou zde značeny  $\nu$  s označením pořadového čísla (i) látky. Produkty mají stechiometrické koeficienty kladné, výchozí látky záporné.

Fyzikální stav (fáze) dané složky je označen  $(f)$ . Je-li  $(f) = (s)$  jedná se o pevnou látku,  $(f) = (\ell)$  kapalinu a  $(f) = (g)$  plynnou látku.

#### Příklad:

Zapište chemickou reakci



alternativním způsobem a určete hodnoty jednotlivých stechiometrických koeficientů.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **252** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Odečtením levé strany získáme

$$0 = \text{SO}_3(g) - \text{SO}_2(g) - \frac{1}{2}\text{O}_2(g).$$

Označíme-li symbolem 1 oxid sírový, symbolem 2 oxid siřičitý a symbolem 3 kyslík, pak

$$\begin{aligned} R_1 &= \text{SO}_3, & \nu_1 &= +1, \\ R_2 &= \text{SO}_2, & \nu_2 &= -1, \\ R_3 &= \text{O}_2, & \nu_3 &= -\frac{1}{2}. \end{aligned}$$

### 8.2.2. Látková bilance

Zápis chemické reakce je vyjádřením zákona zachování hmoty. Látkovou bilancí lze změny látkových množství složek, účastnících se dané reakce, vyjádřit v uzavřeném systému pomocí jediné proměnné  $\xi$ , **rozsahu reakce**.

$$\xi = \frac{n_i - n_i^o}{\nu_i}, \quad (8.3)$$

kde  $n_i^o$  označuje počáteční látkové množství  $i$ -té látky a  $\xi$  rozsah reakce.

#### Poznámka:

Rozsah reakce je veličina extenzivní.

Hlavní jednotka: mol.

V libovolném stadiu reakce platí pro látkové množství  $i$ -té složky

$$n_i = n_i^o + \nu_i \xi. \quad (8.4)$$

Pro vstupní látky se někdy definuje **stupeň přeměny**

$$\alpha = \frac{n_i^o - n_i}{n_i^o} = -\frac{\xi \nu_i}{n_i^o}. \quad (8.5)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 253 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

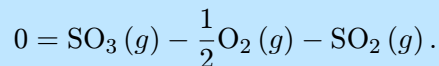
### Poznámka:

Stupeň přeměny (nebo konverze) je veličina intenzivní.

Hlavní jednotka: bezrozměrný.

### Příklad:

V uzavřeném systému probíhá reakce



Jaký může být rozsah reakce systému v rovnováze, je-li na počátku v systému

a) 1 mol  $\text{SO}_2$  a 1 mol kyslíku

b) 2 mol  $\text{SO}_2$ , 3 mol  $\text{O}_2$ , 4 mol  $\text{SO}_3$  a 20 mol  $\text{N}_2$ ?

**Řešení:** Označíme-li rozsah reakce  $\xi$  a látkové množství  $i$ -té složky v rovnováze  $n_{i,rov}$ , pak

látká	$n_i^o$	$n_{i,rov}$	$n_i^o$	$n_{i,rov}$
$\text{SO}_2$	1	$1 - \xi$	2	$2 - \xi$
$\text{O}_2$	1	$1 - \frac{1}{2}\xi$	3	$3 - \frac{1}{2}\xi$
$\text{SO}_3$	0	$\xi$	4	$4 + \xi$
$\text{N}_2$	0	0	20	20
$\sum_{i=1}^k n_i$	2	$2 - \frac{1}{2}\xi$	29	$29 - \frac{1}{2}\xi$

V případě a) je  $\xi$  číslo mezi 0 a 1, v případě b), kdy jsou v počáteční směsi přítomny i produkty, může reakce probíhat i opačným směrem a  $\xi \in (-4, 2)$ .

### • Látková bilance za konstantního objemu

Probíhá-li reakce v plynné fázi v uzavřeném systému za konstantní teploty a objemu se změnou celkového látkového množství (a tedy i tlaku) a lze-li uvažovat ideální cho-

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 254 z 519

Zpět

Celá obrazovka

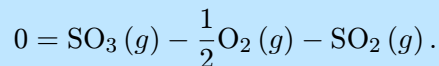
Zavřít

Konec

vání, bilancuje se často stejným způsobem tlak.

### Příklad:

V systému probíhá opět reakce



Jaké budou parciální tlaky jednotlivých složek systému v rovnováze, je-li na počátku v systému za konstantní teploty a objemu pouze  $\text{SO}_2$ , jehož parciální tlak je  $p_{\text{SO}_2}^o$  a kyslík, jehož parciální tlak je  $p_{\text{O}_2}^o$ ?

### Řešení:

látk	parc. tlak před reakcí $p_i^o$	parc. tlak v rovnováze $p_{i,rov}$
$\text{SO}_2$	$p_{\text{SO}_2}^o$	$p_{\text{SO}_2}^o - \zeta$
$\text{O}_2$	$p_{\text{O}_2}^o$	$p_{\text{O}_2}^o - \frac{1}{2}\zeta$
$\text{SO}_3$	0	$\zeta$

Je-li rozsah reakce  $\xi$ , pak

$$\zeta = \xi \frac{RT}{V}.$$

Celkový tlak na počátku

$$p^o = p_{\text{SO}_2}^o + p_{\text{O}_2}^o,$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 255 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

po proběhnutí reakce

$$p = p_{SO_2} + p_{O_2} + p_{SO_3} = p_{SO_2}^o + p_{O_2}^o - \frac{1}{2}\zeta.$$

Takto lze měřením celkového tlaku určit parciální tlaky všech složek směsi, neboť z předchozích 2 rovnic dostaneme

$$\zeta = 2(p^o - p).$$

### 8.2.3. Gibbsova energie soustavy

Gibbsova energie  $k$ -složkové soustavy je dána vztahem

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i, \quad (8.6)$$

kde  $\mu_i$  je chemický potenciál  $i$ -té složky ve směsi, pro nějž platí (viz **6.4.2**)

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i^{st} + RT \ln a_i. \quad (8.7)$$

*Symbolika* : Indexem <sup>st</sup> je označena veličina v nespécifikovaném standardním stavu.

Dojde-li v uzavřeném systému vlivem chemické reakce ke změnám v látkových množstvích, lze dosazením (8.4) do (8.6) získat

$$G = \sum_{i=1}^k (n_i^o + \nu_i \xi) \mu_i. \quad (8.8)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 256 z 519

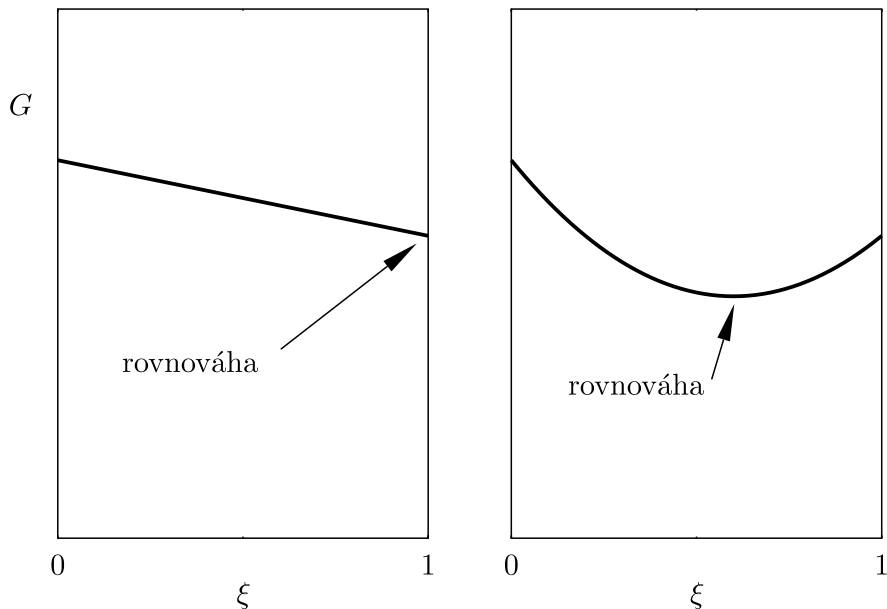
Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec





Obr. 8.1: Závislost Gibbsovy energie uzavřené soustavy na rozsahu reakce

Gibbsova energie uzavřené soustavy, v níž probíhá chemická reakce, tedy závisí na rozsahu reakce, tj. na rozsahu přeměny výchozích látek na konečné. Na obr. 8.1 jsou zachyceny 2 možné případy:

- Gibbsova energie se mění za konstantní teploty a tlaku lineárně s rozsahem reakce.  
Tento případ nastává tehdy, jsou-li všechny složky reakce vzájemně nemísitelné.
- Gibbsova energie v závislosti na rozsahu reakce dosahuje minima.

Tento případ nastává vždy u reakcí probíhajících v uzavřeném systému v homogenní směsi za konstantní teploty a tlaku.

Derivací (8.8) podle rozsahu reakce s přihlédnutím ke Gibbsově - Duhemově rovnici (viz **6.3.2**) získáme  $\Delta G_r$  tj. **změnu Gibbsovy energie při jednom molu základních reakčních obrátů** v nekonečně velkém reaktoru

$$\Delta G_r \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i (\mu_i^{st} + RT \ln a_i). \quad (8.9)$$

Hlavní jednotka: J/mol

**Gibbsova** nebo **reakční izoterma** je relace mezi změnou Gibbsovy energie při jednom molu základních reakčních obrátů za konstantní teploty a tlaku a aktivitami reagujících látek (které se v průběhu reakce mění).

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{st} + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}. \quad (8.10)$$

$$\Delta G_r^{st} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{st} = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{m,i}^{st} \quad (8.11)$$

je změna Gibbsovy energie při jednom molu základních reakčních obrátů, jsou-li látky ve standardním stavu (viz **5.2**).

Symbolika : Symbol  $\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$  označuje součin aktivit látek od 1 do  $k$  umocněných na jejich stechiometrické koeficienty.

#### Poznámka:

Pro záporné hodnoty  $\Delta G_r$  se posune složení systému směrem k produktům, pro kladné hodnoty je tomu naopak, tj. v reakční směsi ubývá produktu. Někdy se definuje **afinita** reakce vztahem  $A = -\Delta G_r$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **258** z **519**

Zpět

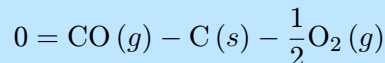
Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Určete změnu Gibbsovy energie reakce



na počátku reakce, kdy v reagující směsi ještě není přítomen žádný oxid uhelnatý.

### Řešení:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{st} + RT \ln \frac{a_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} a_{\text{O}_2}^{1/2}},$$

kde

$$\Delta G_r^{st} = G_{m,\text{CO}}^{st} - \frac{1}{2} G_{m,\text{O}_2}^{st} - G_{m,\text{C}}^{st}.$$

Počáteční aktivita oxidu uhelnatého (stejně jako jeho fugacita, parciální tlak i koncentrace) je nulová. Proto pro libovolné nenulové počáteční koncentrace výchozích látek je  $\Delta G_r = -\infty$ . ( $\Delta G_r^{st}$  má vždy konečnou hodnotu.)

Závislost  $\Delta G_r$  na aktivitě oxidu uhelnatého v reakční směsi je na obr. 8.2.

## 8.2.4. Podmínka chemické rovnováhy

Gibbsova energie uzavřené soustavy dosahuje za konstantní teploty a tlaku v rovnováze minima (viz 3.4.6). Chemické rovnováhy je tedy za konstantní teploty a tlaku dosaženo, jestliže

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta G_r = 0 \quad [\text{rov}] \quad (8.12)$$

nebo

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = 0 \quad [\text{rov}]. \quad (8.13)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



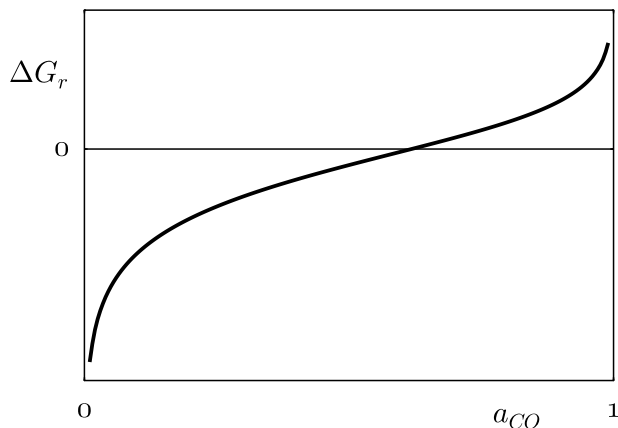
Strana 259 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Obr. 8.2: Závislost  $\Delta G_r$  na aktivitě oxidu uhelnatého

*Symbolika* : [rov] označuje podmínku platnou v rovnováze

### Příklad:

Jaký vztah musí platit v rovnováze mezi chemickými potenciály látek A a B, vázaných reakcí

$$0 = B - 2A.$$

**Řešení:** Z (8.13) získáme

$$\mu_B = 2\mu_A.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 260 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Z (8.10) v rovnováze získáme

$$\Delta G_r^{st} = -RT \ln \prod_{i=1}^k a_{i,rov}^{\nu_i}, \quad (8.14)$$

kde  $a_{i,rov}$  označuje aktivity látek, účastnících se chemické reakce, v rovnovážném stavu.

**Poznámka:**

Není-li minima dosaženo uvnitř koncentračního intervalu, tj. jestliže s měnícím se stupněm přeměny Gibbsova energie soustavy monotónně klesá nebo roste, jsou v rovnováze přítomny jen produkty nebo jen výchozí látky (viz 8.2.8) a obr. 8.1.

### 8.2.5. Přehled standardních stavů

Standardní stavy jednotlivých složek mohou být v určitých mezích voleny libovolně. Prvním omezením je, že standardní teplotou je vždy teplota systému. Dále je standardní stav jednotlivých složek systému obvykle volen při pevném složení. Standardní tlak je buď volen konstantní, nebo se mění s tlakem systému. Srovnej také s 6.5.3.

- Standardní stav: stav čisté látky v daném skupenském stavu či modifikaci za teploty systému a standardního tlaku.

*Symbolika* : Index  $^{st}$  je pro tento standardní stav nahrazen indexem  $^o$ , je-li  $p^{st} = 101,325 \text{ kPa}$ .

**Poznámka:**

Pro plyny je indexem  $^o$  označován standardní stav plynné složky ve stavu ideálního plynu za teploty systému a standardního tlaku ( $p^{st} = 101,325 \text{ kPa}$ ). Standardní fugacita je v tomto případě rovna standardnímu tlaku (viz 3.2.6).

- Standardní stav: stav čisté látky ve stejném skupenském stavu či modifikaci jako ve směsi za teploty a tlaku systému.

*Symbolika* : Index  $^{st}$  je pro tento standardní stav nahrazen indexem  $^*$ .



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 261 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- Standardní stav: stav hypotetické čisté látky za teploty a tlaku systému, získaný extrapolací z chování složky ve směsi při nekonečném zředění.

Symbolika : Index <sup>st</sup> je pro tento standardní stav nahrazen indexem <sup>[x]</sup> .

- Standardní stav: stav, který by měla daná složka v hypotetické ideální směsi, jejíž vlastnosti by se z nekonečného zředění extrapolovaly za teploty a tlaku systému na koncentraci 1 mol/dm<sup>3</sup>;  $c^{st} = 1 \text{ mol/dm}^3$ .

Symbolika : Index <sup>st</sup> je pro tento standardní stav nahrazen indexem <sup>[c]</sup> .

- Standardní stav: stav, který by měla daná složka v hypotetické ideální směsi, jejíž vlastnosti by se z nekonečného zředění extrapolovaly za teploty a tlaku systému na koncentraci 1 mol/kg rozpouštědla;  $m^{st} = 1 \text{ mol/kg rozpouštědla}$ .

Symbolika : Index <sup>st</sup> je pro tento standardní stav nahrazen indexem <sup>[m]</sup> .

### Příklad:

Jaká je aktivita dusíku, jehož fugacita je za teploty  $T$  a tlaku 1 MPa  $f_{N_2}=0,505$  MPa při volbě standardního stavu

- dusíku ve stavu ideálního plynu za teploty systému a standardního tlaku 101 kPa,
- dusíku ve stavu ideálního plynu za teploty a tlaku systému.

### Řešení:

a)

$$a_{N_2} = \frac{f_{N_2}}{f^{st}} = \frac{f_{N_2}}{p^{st}} = \frac{0,505}{0,101} = 5 ,$$

b)

$$a_{N_2} = \frac{f_{N_2}}{f^{st}} = \frac{f_{N_2}}{p^\bullet} = \frac{0,505}{1} = 0,505 .$$

Všimněte si, že se aktivita dusíku mění se změnou standardního tlaku.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 262 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 8.2.6. Rovnovážná konstanta

Rovnovážná konstanta reakce (8.2)

$$K \equiv \prod_{i=1}^k a_{i,rov}^{\nu_i} . \quad (8.15)$$

Jednotka: bezrozměrná veličina

### Poznámka:

Protože se v této kapitole budeme nadále zabývat jen stavy v rovnováze, bude index  $_{rov}$  nadále vynecháván.

Vztah (8.14) lze tedy rovněž zapsat

$$\Delta G_r^{st} = -RT \ln K . \quad (8.16)$$

Velikost rovnovážné konstanty je určena:

- zvoleným **standardním stavem**
- zvoleným **tvarem zápisu chemické reakce**.

### Příklad:

Vynásobíme-li chemickou rovnici dvěma, platí

$$\Delta G_{r,2}^{st} = 2\Delta G_{r,1}^{st}$$

a odtud pro rovnovážné konstanty [srovnej (8.16)]

$$K_2 = K_1^2 .$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 263 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 8.2.7. Reakce v plynné a kapalně fázi



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 264 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Exaktní vztahy pro rovnovážné konstanty, zjednodušené vztahy pro ideální případy i symbolika pro jednotlivé standardní stavy jsou spolu s dalšími informacemi uvedeny přehledně v následující tabulce.

#### Poznámka:

Symbol

$$\Delta\nu = \sum_{i=1}^k \nu_i$$

označuje změnu látkového množství při jednom molu základních reakčních obrátů. Součet se provádí pouze pro složky v reagující homogenní fázi, tedy nepřihlíží se například k reagujícím tuhým látkám.

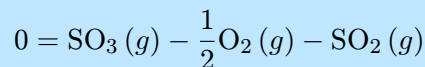
*Symbolika* : Index <sup>st</sup> je pro standardní stav čisté složky za teploty a tlaku systému nahrazen indexem •, příslušné  $\gamma$  je bez indexu.

#### Poznámka:

V případě ideálního roztoku je výsledek pro st. stav značený • a <sup>[x]</sup> stejný.

#### Příklad:

Zapište rovnovážnou konstantu oxidace oxidu siřičitého



pro standardní stav čisté plynné složky ve stavu ideálního plynu za teploty systému a standardního tlaku 101,325 kPa, probíhá-li reakce za tlaku 10 kPa.



**Řešení:**

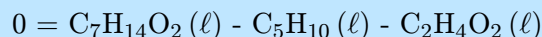
$$K = \frac{a_{SO_3}}{a_{SO_2} a_{O_2}^{1/2}} = \frac{\left(\frac{f}{f^{st}}\right)_{SO_3}}{\left(\frac{f}{f^{st}}\right)_{SO_2} \left(\frac{f}{f^{st}}\right)_{O_2}^{1/2}} = \frac{\phi_{SO_3}}{\phi_{SO_2} \phi_{O_2}^{1/2}} \frac{x_{SO_3}}{x_{SO_2} x_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{p^{st}}{p}\right)^{1/2}$$

$$= \frac{\phi_{SO_3}}{\phi_{SO_2} \phi_{O_2}^{1/2}} \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2} n_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{101,325 \sum_{i=1}^k n_i}{10}\right)^{1/2},$$

kde  $n_i$  označují látková množství jednotlivých složek v rovnováze,  $\phi_i$  jejich fugacitní koeficienty.

**Příklad:**

Napište pro reakci kyseliny octové s 1-pentenem (amylenem)



rovnovážné konstanty  $K^\bullet$  a  $K^{[c]}$ .

**Řešení:**

$$K^\bullet = \frac{\gamma_E}{\gamma_A \gamma_K} \frac{x_E}{x_A x_K} = \frac{\gamma_E}{\gamma_A \gamma_K} \frac{n_E}{n_A n_K} (n_R + n_A + n_K),$$

$$K^{[c]} = \frac{\gamma_E^{[c]}}{\gamma_A^{[c]} \gamma_K^{[c]}} \frac{c_E}{c_A c_K} c_{st} = \frac{\gamma_E^{[c]}}{\gamma_A^{[c]} \gamma_K^{[c]}} \frac{n_E}{n_A n_K} V c_{st},$$

kde  $c^{st} = 1 \text{ mol/dm}^3$  a indexy  $E, K, A$  označují ester, kyselinu octovou a amylen. Podíl látkových množství v rovnováze je v obou vztazích pochopitelně tentýž, podíl aktivitních koeficientů je různý.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 265 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

# Reakce v plynné fázi

St.stav	$a_i$	K
$o$	$\frac{\phi_i x_i p}{p^{st}}$	$\prod_{i=1}^k \phi_i^{\nu_i} n_i^{\nu_i} \left( \frac{p}{p^{st} \sum_{i=1}^k n_i} \right)^{\Delta \nu} = \prod_{i=1}^k \phi_i^{\nu_i} p_i^{\nu_i} \left( \frac{1}{p^{st}} \right)^{\Delta \nu}$
$\bullet$	$\frac{\phi_i n_i}{\phi_i^\bullet \sum_{i=1}^k n_i}$	$\prod_{i=1}^k \left( \frac{\phi_i n_i}{\phi_i^\bullet} \right)^{\nu_i} \left( \frac{1}{\sum_{i=1}^k n_i} \right)^{\Delta \nu}$
[c]	$\frac{\phi_i c_i}{c_{st}}$	$\left( \frac{1}{RT_{cst}} \right)^{\Delta \nu} \prod_{i=1}^k f_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^k \phi_i^{\nu_i} \left( \frac{c_i}{c_{st}} \right)^{\nu_i}$

## Reakce v plynné fázi (pokr.)

$K^*$	*	Poznámka
$\prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i} \left( \frac{p}{p^{st} \sum_{i=1}^k n_i} \right)^{\Delta \nu}$	pro směs ideálních plynů	Používaný pro téměř ideální plynné systémy. Rovnovážná konstanta nezávisí na tlaku, složení ano.
$\prod_{i=1}^k x_i^{\nu_i}$	pro ideální směs reálných plynů	Rovnovážná konstanta i složení jsou funkcí tlaku.
$\prod_{i=1}^k \left( \frac{c_i}{c_{st}} \right)^{\nu_i}$	pro směs ideálních plynů	Používá se zejména ve spojitosti s chemickou kinetikou.

## Reakce v kapaln  fázi

St.stav	$a_i$	K
•	$\gamma_i x_i$	$\prod_{i=1}^k \gamma_i^{\nu_i} n_i^{\nu_i} \left( \frac{1}{\sum_{i=1}^k n_i} \right)^{\Delta \nu}$
[x]	$\gamma_i^{[x]} x_i$	$\prod_{i=1}^k \left( \gamma_i^{[x]} \right)^{\nu_i} n_i^{\nu_i} \left( \frac{1}{\sum_{i=1}^k n_i} \right)^{\Delta \nu}$
[c]	$\gamma_i^{[c]} \frac{c_i}{c_{st}}$	$\prod_{i=1}^k \left( \gamma_i^{[c]} \right)^{\nu_i} c_i^{\nu_i} \left( \frac{1}{c_{st}} \right)^{\Delta \nu}$
[m]	$\gamma_i^{[m]} \frac{m_i}{m_{st}}$	$\prod_{i=1}^k \left( \gamma_i^{[m]} \right)^{\nu_i} m_i^{\nu_i} \left( \frac{1}{m_{st}} \right)^{\Delta \nu}$

[Titulní strana](#)
[Rozcestník](#)
[Obsah](#)

[Strana 268 z 519](#)
[Zpět](#)
[Celá obrazovka](#)
[Zav řit](#)
[Konec](#)

## Reakce v kapaln   fázi (pokr.)

$K^*$	*	Poznámka
$\prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i} \left( \frac{1}{\sum_{i=1}^k n_i} \right)^{\Delta \nu}$	pro ide��ln�� roztok	Pou��z��v�� se v termodynamice roztoků neelektrolytů.
$\prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i} \left( \frac{1}{\sum_{i=1}^k n_i} \right)^{\Delta \nu}$	pro ide��ln�� roztok	Platí $\gamma_i = \gamma_i^\infty \cdot \gamma_i^{[x]}$ , kde $\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i$ .
$\prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i} \left( \frac{1}{c_{st}} \right)^{\Delta \nu}$	pro ide��ln�� roztok	Pou��z��v�� se v termodynamice roztoků elektrolytů (disociační konstanty, součiny rozpustnosti).
$\prod_{i=1}^k \underline{m}_i^{\nu_i} \left( \frac{1}{\underline{m}_{st}} \right)^{\Delta \nu}$	pro ide��ln�� roztok	Pou��z��v�� se v termodynamice roztoků elektrolytů.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 269 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zav  řit

Konec

## 8.2.8. Reakce v pevné fázi

- Pevné látky netvořící tuhé roztoky mají při volbě standardního stavu čistá látka za teploty a tlaku systému aktivitu rovnu 1.

Pro reakci mezi nemísitelnými pevnými látkami platí

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\bullet \quad [T, p] \quad (8.17)$$

a reakce probíhá ve směru poklesu Gibbsovy energie, až alespoň jedna z reagujících látek ze směsi vymizí. Jen v případě, kdy  $\Delta G_r^\bullet = 0$  jsou výchozí látky v rovnováze s produkty.

- **Tuhé roztoky** (např. amalgamy) se zpracovávají stejně jako kapaliny (viz předchozí oddíl).

### Příklad:

Určete, zda při teplotě 298 K a tlaku 101,325 kPa může být v rovnováze červený (1) a bílý (2) fosfor, víte-li, že za těchto podmínek jsou molární Gibbsovy energie čistých látek  $G_{m,1}^\bullet = -6,804 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $G_{m,2}^\bullet = 5,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Řešení:** Pro reakci

$$0 = P(\text{červený}, s) - P(\text{bílý}, s)$$

je  $\Delta G_r^\bullet = G_{m,1}^\bullet - G_{m,2}^\bullet = -12,004 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vzhledem k jednotkovým aktivitám obou pevných látek platí

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\bullet < 0$$

a tudíž nemůže být dosaženo rovnováhy, ale reakce probíhá tak dlouho, až se všechnen bílý fosfor přemění na červený.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 270 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Stejně tak lze ukázat, že

$$G = (n_1^o + \xi)G_1^\bullet + (n_2^o - \xi)G_2^\bullet$$

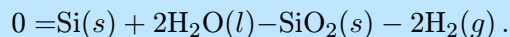
bude lineárně klesat s rostoucím  $\xi$ .

### 8.2.9. Heterogenní reakce

U heterogenních reakcí se pro jednotlivé složky reagujícího systému volí často různé standardní stavy, přičemž nejčastěji se u kondenzovaných složek setkáváme se standardním stavem čisté složky za teploty a tlaku systému, u plynných složek se standardním stavem čisté plynné složky ve stavu ideálního plynu za teploty systému a tlaku 101,325 kPa.

#### Příklad:

Napište rovnovážnou konstantu pro reakci



**Řešení:** Platí

$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 a_{\text{Si}}}{a_{\text{SiO}_2} a_{\text{H}_2}^2}.$$

Volíme-li u kondenzovaných složek standardní stav čisté látky za teploty a tlaku systému, jsou jejich aktivity rovny jedné, neboť ani Si, ani SiO<sub>2</sub> není ve vodě rozpustný. Pro vodík volíme standardní stav čisté látky ve stavu ideálního plynu za standardního tlaku. Pak

$$K = a_{\text{H}_2}^{-2} = \left( \frac{p^{st}}{\phi_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \right)^2.$$

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)

[◀◀](#) [▶▶](#)

[◀](#) [▶](#)

Strana **271** z **519**

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

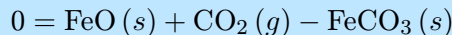
[Zavřít](#)

[Konec](#)

**Rozkladná teplota** je teplota, při níž součet parciálních tlaků plyných složek, vznikajících rozkladem pevné látky, dosáhne hodnoty okolního tlaku. Je to nejnižší teplota, při níž lze reakci uskutečnit s dostatečnou rychlostí, neboť pod touto teplotou je rychlost reakce určena rychlostí difúze plyných produktů k povrchu (jedná se o obdobný rozdíl jako mezi vypařováním za nižších teplot a varem).

### Příklad:

Rovnovážná konstanta reakce



je při teplotě  $25^\circ\text{C}$  rovna  $K = 2,16 \cdot 10^{-4}$  (standardní stav čistá složka za teploty a tlaku systému pro pevné látky a ideální plyn za teploty systému a standardního tlaku  $p^{st} = 101,325 \text{ kPa}$  pro oxid uhličitý). Při jakém okolním tlaku by byla tato teplota teplotou rozkladnou?

### Řešení:

$$K = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{FeO}}}{a_{\text{FeCO}_3}} = \frac{\phi_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{p^{st}}.$$

Předpokládáme-li ideální chování plyné fáze, pak

$$p_{\text{CO}_2} = K \cdot p^{st} = 21,89 \text{ Pa}.$$

Při okolním tlaku  $21,89 \text{ Pa}$  by byla teplota  $25^\circ\text{C}$  rozkladnou teplotou uhličitanu železnatého.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 272 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



## 8.3. Závislost rovnovážné konstanty na stavových proměnných

### 8.3.1. Závislost na teplotě

Platí:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_r^o}{RT^2}, \quad (8.18)$$

kde  $\Delta H_r^o$  je změna standardní entalpie dané reakce při jednom molu základních reakčních obrátů. Rovnice (8.18) se nazývá **van't Hoffova** izobara.

#### Poznámka:

Povšimněte si, že u exotermních reakcí ( $\Delta H_r^o < 0$ ) se s rostoucí teplotou snižuje hodnota rovnovážné konstanty, u endotermních roste.

#### Integrovaný tvar

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r^o}{RT^2} dT. \quad (8.19)$$

K výpočtu integrálu na pravé straně rovnice (8.19) je nezbytná znalost závislosti  $\Delta H_r^o$  na teplotě (viz 5.3).

- Pro nejjednodušší případ, kdy  $\Delta H_r^o$  lze považovat za teplotně nezávislé, platí:

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta H_r^o}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (8.20)$$

- V obecném případě platí (5.16)

$$\Delta H_r^o(T) = \Delta H_r^o(T_o) + \int_{T_o}^T \Delta C_p^o dT.$$

Jsou-li závislosti izobarických molárních tepelných kapacit jednotlivých složek na teplotě vyjádřeny ve tvaru

$$C_{pm,i}^o = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^{-2},$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀

▶▶

◀

▶

Strana 273 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

dostaneme

$$\begin{aligned} \ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{1}{R} \left[ A \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \Delta a \ln \frac{T_2}{T_1} \right. \\ \left. - \frac{\Delta b}{2} (T_2 - T_1) - \frac{\Delta c}{6} (T_2^2 - T_1^2) - \frac{\Delta d}{2} \left( \frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) \right], \quad (8.21) \end{aligned}$$

kde  $T_1$  označuje teplotu, při níž známe hodnotu rovnovážné konstanty,

$$A = \Delta H_r^o(T_o) - \Delta a T_o - \frac{\Delta b}{2} T_o^2 - \frac{\Delta c}{3} T_o^3 + \frac{\Delta d}{T_o},$$

$\Delta H_r^o(T_o)$  je hodnota standardní reakční entalpie při teplotě  $T_o$  a  $\Delta a = \sum_{i=1}^k \nu_i a_i$ ,  $\Delta b = \sum_{i=1}^k \nu_i b_i$ ,  $\Delta c = \sum_{i=1}^k \nu_i c_i$ ,  $\Delta d = \sum_{i=1}^k \nu_i d_i$ .

### Příklad:

Vypočítejte rovnovážnou konstantu izomerizace butanu(1) na 2-methylpropan(2) při 500 K, je-li rovnovážná konstanta pro tuto reakci za teploty 300 K a tlaku 101,325 kPa rovna 4,5 (st. stav id. plyn za teploty systému a tlaku 101,325 kPa).

$\Delta H_r^o = -8,368 \text{ kJ/mol}$  při  $T=298 \text{ K}$  a tepelné kapacity v teplotním rozmezí 298 – 500 K jsou  $C_{pm,1}^o = 123,1 \text{ J/(mol K)}$  a  $C_{pm,2}^o = 123,37 \text{ J/(mol K)}$

### Řešení:

$$\Delta C_p = 0,27 \text{ J/(mol K)},$$

$$\Delta H_r^o(T) = \Delta H_r^o(298) + \Delta C_p(T - 298) = -8448,46 + 0,27 T.$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 274 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Dosazením do (8.19) a integrací získáme

$$\begin{aligned}\ln K(500) &= \ln K(300) + \frac{8448,46}{R} \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{300} \right) + \frac{0,27}{R} \ln \frac{500}{300} \\ &= 1,504 + 1016,2 \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{300} \right) + 0,0325 \ln \frac{500}{300}.\end{aligned}$$

Odtud dostaneme  $K(500) = 1,180$ .

### 8.3.2. Závislost na tlaku

- Rovnovážné konstanty, u nichž byl pro všechny látky volen standardní stav při teplotě systému a libovolném **standardním tlaku** jsou na tlaku **nezávislé**. Rozsah reakce se však obecně s tlakem mění (viz 8.5.2).
- Byl-li volen standardní stav za teploty a tlaku systému, platí

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V_r^\bullet}{RT}, \quad (8.22)$$

kde

$$\Delta V_r^\bullet = \sum_{i=1}^k \nu_i V_{m,i}^\bullet$$

a  $V_{m,i}^\bullet$  je molární objem  $i$ -té složky za teploty a tlaku systému.

#### Poznámka:

Jsou-li pro různé složky systému voleny různé standardní stavy, je sumace prováděna jen přes ty složky systému, u nichž byl volen standardní stav za teploty a tlaku systému.

#### Integrovaný tvar

$$\ln K(p_2) = \ln K(p_1) - \int_{p_1}^{p_2} \frac{\Delta V_r^\bullet}{RT} dp. \quad (8.23)$$

U kondenzovaných systémů lze většinou považovat  $\Delta V_r^\bullet$  za nezávislé na tlaku. Pak

$$\ln K(p_2) = \ln K(p_1) - \frac{\Delta V_r^\bullet}{RT}(p_2 - p_1). \quad (8.24)$$

**Poznámka:**

U kondenzovaných systémů je závislost rovnovážné konstanty na tlaku zpravidla velmi malá.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 276 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 8.4. Výpočet rovnovážné konstanty

### 8.4.1. Výpočet z rovnovážného složení

Známe-li za dané teploty a tlaku složení systému v rovnováze, lze spočítat i jeho rovnovážnou konstantu.

#### Poznámka:

K přesnému určení rovnovážné konstanty kapalných nebo pevných roztoků je kromě rovnovážného složení nezbytná znalost aktivitních koeficientů, u plyných směsí znalost fugacitních koeficientů.

### 8.4.2. Výpočet z tabelovaných údajů

Tlak a absolutní teplota mají přirozenou nulu. Také entropie čisté látky v její nejstabilnější krystalické modifikaci je při absolutní nule nulová a lze ji tudíž spočítat absolutně (viz **3.5.5**). Energetické funkce  $U$ ,  $H$ ,  $G$  a  $F$  přirozenou nulu nemají. V tabulkách se volí jako referenční stav **entalpie prvků ve stabilní modifikaci za tlaku 101,325 kPa a referenční teplotě buď 0 K nebo 298,15 K**. Je to stejné, jako kdyby entalpie prvků ve stabilních modifikacích za referenčních podmínek byla rovna nule.

Při jiné teplotě nežli referenční lze entalpii prvků vypočítat, je-li známo jejich  $C_p$  a standardní entalpie modifikačních přeměn (viz **3.5.3**). Entalpie sloučeniny je při referenční teplotě rovna její entalpii slučovací. Ostatní energetické funkce se počítají z definičních vztahů.

K výpočtu rovnovážné konstanty je nezbytná znalost  $\Delta G_r^{st}$ , neboť

$$K = \exp \left( -\frac{\Delta G_r^{st}}{RT} \right). \quad (8.25)$$

V tabulkách lze však nalézt jen veličiny, z nichž lze spočítat  $\Delta G_r^o$ . Na jiné standardní stavy je nutno tento přepočítat.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 277 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- Výpočet z  $H_{m,i}^o$  a  $S_{m,i}^o$   
Z daných údajů lze spočítat  $G_{m,i}^o$  každé složky

$$G_{m,i}^o = H_{m,i}^o - TS_{m,i}^o \quad (8.26)$$

a

$$\Delta G_r^o = \sum_{i=1}^k \nu_i G_{m,i}^o, \quad (8.27)$$

kde sumace se provádí přes všechny látky účastníci se reakce.

- Výpočet z  $\Delta H_{sl,i}^o$  a  $S_{m,i}^o$   
Z těchto údajů lze pro danou teplotu vypočítat  $\Delta H_r^o$  a  $\Delta S_r^o$  (viz 5.1). Odtud

$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T \Delta S_r^o. \quad (8.28)$$

#### Poznámka:

Stejně bylo možno postupovat i v předchozím případě.

#### Poznámka:

Při standardní teplotě je  $H_{m,i}^o$  rovno  $\Delta H_{sl,i}^o$  pro nejstabilnější modifikaci,  $\Delta H_{sl,i}^o$  prvků jsou nulová při všech teplotách.

- Výpočet z  $\Delta G_{sl,i}^o$  nebo z  $G_{m,i}^o$   
Opět vypočítáme  $\Delta G_r^o$  ze vztahu (8.27) nebo alternativně

$$\Delta G_r^o = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta G_{sl,i}^o \quad (8.29)$$

a ze vztahu (8.25) rovnovážnou konstantu.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 278 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Poznámka:

$\Delta G_{sl,i}^o$  prvků v nejstabilnější modifikaci je rovno nule,  $G_{m,i}^o$  prvků není nulové ani při standardní teplotě (nejde-li o nulovou absolutní teplotu) vzhledem k nenulové entropii.

- Výpočet z **logaritmů slučovacích rovnovážných konstant**

$$K_{sl,i} = \exp \left( -\frac{\Delta G_{sl,i}^o}{RT} \right). \quad (8.30)$$

Pro rovnovážnou konstantu dané reakce potom platí

$$\log K = \sum_{i=1}^k (\nu_i \log K_{sl,i}). \quad (8.31)$$

- Výpočet z **Giauqueho G-funkcí**, jež bývají tabelovány pro jednotlivé chemické látky buď jako

$$\left( -\frac{G_{m,i}^o(T) - H_{m,i}^o(298)}{T} \right) \quad \text{nebo} \quad \left( -\frac{G_{m,i}^o(T) - H_{m,i}^o(0)}{T} \right),$$

kde

$$\left( -\frac{G_{m,i}^o(T) - H_{m,i}^o(298)}{T} \right) = S_{m,i}^o(T) - \frac{H_{m,i}^o(T) - H_{m,i}^o(298)}{T} \quad (8.32)$$

nebo

$$\left( -\frac{G_{m,i}^o(T) - H_{m,i}^o(0)}{T} \right) = S_{m,i}^o(T) - \frac{H_{m,i}^o(T) - H_{m,i}^o(0)}{T}. \quad (8.33)$$

K výpočtu  $\Delta G_r^o$  nebo rovnovážných konstant je nezbytná znalost  $\Delta H_r^o(298)$  v prvním nebo  $\Delta H_r^o(0)$  v druhém případě.

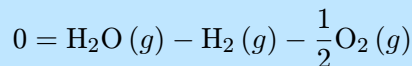
$$\ln K = \frac{1}{R} \left[ \sum_{i=1}^k \nu_i \left( -\frac{G_{m,i}^o(T) - H_{m,i}^o(298)}{T} \right) - \sum_{i=1}^k \nu_i \frac{\Delta H_{sl,i}^o(298)}{T} \right] \quad (8.34)$$

nebo

$$\ln K = \frac{1}{R} \left[ \sum_{i=1}^k \nu_i \left( -\frac{G_{m,i}^o(T) - H_{m,i}^o(0)}{T} \right) - \sum_{i=1}^k \nu_i \frac{\Delta H_{sl,i}^o(0)}{T} \right]. \quad (8.35)$$

### Příklad:

Vypočtěte rovnovážnou konstantu vzniku vodní páry



při 400 K, je-li dáno:

látko	$-\left( \frac{G^o(400) - H^o(298)}{400} \right) / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
H <sub>2</sub>	131,721
O <sub>2</sub>	205,029
H <sub>2</sub> O	190,079

a  $\Delta H_{sl}^o(298)$  pro vodní páru je  $-241,827 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### Řešení:

$$-\Delta G_r^o = 400 (190,079 - \frac{1}{2} 205,029 - 131,721) + 241827 = 224164,2 \text{ J mol}^{-1},$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^o}{RT}\right) = 1,9 \cdot 10^{29}.$$

- Výpočet ze **standardních elektromotorických napětí** galvanických článků  
Lze-li danou reakci realizovat vratným elektrochemickým článkem, pak je rovněž



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 280 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



možné vypočítat  $\Delta G_r^o$  ze standardního elektromotorického napětí článku  $E^o$ , neboť platí

$$\Delta G_r^o = -zFE^o, \quad (8.36)$$

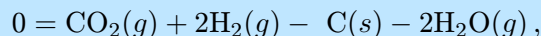
kde  $F$  je Faradayova konstanta a  $z$  počet elektronů, vyměněných při základním reakčním obratu (viz **11.2.2**).

### 8.4.3. Výpočet z rovnovážných konstant jiných reakcí

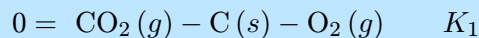
Reakce můžeme mezi sebou kombinovat k výpočtu  $\Delta G_r^{st}$  stejně jako při výpočtu  $\Delta H_r^o$  (viz Hessův zákon, **5.1.2**).

#### Příklad:

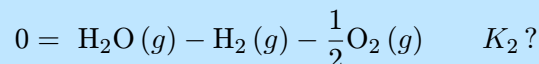
Jaká je hodnota rovnovážné konstanty reakce



je-li hodnota rovnovážné konstanty reakce



a reakce



**Řešení:** Označíme-li  $\Delta G_r^{st}$  reakce, jejíž rovnovážnou konstantu chceme vypočítat, indexem 3, platí

$$\Delta G_{r3}^{st} = \Delta G_{r1}^{st} - 2\Delta G_{r2}^{st}$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **281** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

a dosazením z (8.16) dostaneme

$$\ln K_3 = \ln K_1 - 2 \ln K_2$$

a tedy

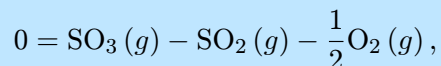
$$K_3 = \frac{K_1}{K_2^2}.$$

#### 8.4.4. Přepočty

- Přepočet na jinou teplotu  
Závislosti entalpie, entropie a Gibbsovy energie na teplotě jsou uvedeny v (3.5.3 až 3.5.7). Závislost rovnovážné konstanty na teplotě v (8.3.1).
- Přepočet na jiný tlak  
Závislosti entalpie, entropie a Gibbsovy energie na tlaku jsou uvedeny v (3.5.3 až 3.5.7). Závislost rovnovážné konstanty na tlaku v (8.3.2).

#### Příklad:

Oxidace oxidu siřičitého, probíhající podle rovnice



má rovnovážnou konstantu  $K = 1,794$  (standardní stav plynné složky ve stavu ideálního plynu za teploty 1000 K a standardního tlaku 101,325 kPa). Vypočítejte rovnovážnou konstantu téže reakce pro standardní stav čisté plynné složky za teploty a tlaku soustavy, je-li tlak systému 1 kPa. Uvažujte ideální chování.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 282 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:**

$$K^\bullet = K^o \left( \frac{p^{st}}{p} \right)^{\Delta\nu} = 1,794 \frac{1}{\sqrt{101,3}} = 0,178.$$

Volíme-li standardní stav čisté složky za teploty a tlaku systému, přičemž by se za daných podmínek čisté látky nacházely v jiném skupenství či strukturní modifikaci než ve směsi, jsou nezbytné následující přepočty:

- Přepočet  $G_{m,i}^o(g)$  na  $G_{m,i}^\bullet(l)$

$$G_{m,i}^\bullet(l) = G_{m,i}^o(g) + RT \ln \frac{f_i^\ominus}{f^o} + \int_{p_i^\ominus}^p V_{m,i}(l) dp, \quad (8.37)$$

kde  $p_i^\ominus$  značí tlak nasycených par látky  $i$  při standardní teplotě,  $f_i^\ominus$  fugacitu téže látky při standardní teplotě a tlaku rovném tlaku nasycených par a  $f^o = 101,325 \text{ kPa}$ .

**Příklad:**

Vypočítejte  $\Delta G_{sl,H_2O}^\bullet(l)$  při  $25^\circ \text{C}$  a tlaku  $0,3 \text{ MPa}$ , je-li v tabulkách pro tuto teplotu nalezena hodnota  $\Delta G_{sl,H_2O}^o(g) = -228,590 \text{ kJ/mol}$  a tlak nasycených par vody při  $25^\circ \text{C}$  je  $p_i^\ominus = 3,168 \text{ kPa}$ .

**Řešení:** Dosazením do výše uvedeného vztahu za předpokladu ideálního chování vodní páry získáme

$$\begin{aligned} \Delta G_{sl,H_2O}^\bullet(l) &= -228590 + R \cdot 298,15 \ln \frac{3,168}{101,325} + 18 \cdot 10^{-3} (300 - 3,168) \\ &= -237174 \text{ J/mol}. \end{aligned}$$

Při výpočtu jsme uvažovali, že hustota kapalné vody nezávisí na tlaku a je rovna  $1 \text{ g/cm}^3$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 283 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- Přepočet  $G_{m,i}^\bullet$  na  $G_{m,i}^{[c]}$

$$G_{m,i}^{[c]} = G_{m,i}^\bullet - RT \ln \frac{\gamma_i^{[c]} c_i}{c_{st,nas}}. \quad (8.38)$$



[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



Strana **284** z **519**

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

## 8.5. Le Chatelierův princip

Chemika obvykle zajímá, jaký vliv na rovnovážné složení směsi by měla změna teploty, tlaku nebo počátečního složení směsi. K posouzení těchto změn slouží Le Chatelierův princip, který lze formulovat takto:

**Je-li systém ve stavu rovnováhy podroben změně, bude se snažit tlumit dopad této změny.**

### 8.5.1. Vliv počátečního složení na rovnovážný rozsah reakce

Rovnovážný rozsah reakce závisí za dané teploty a tlaku a při konstantním látkovém množství na vstupu na vstupním složení.

- Maximálního rozsahu reakce za dané teploty a tlaku a pro konstantní látkové množství na vstupu dosáhneme, vstupují-li do reakce jen výchozí látky ve stechiometrickém poměru.
- V případě, že mezi sebou reagují alespoň dvě látky, z nichž jedna je vzácnější (dražší), dosahuje se její vyšší konverze dodáním ostatních látek v přebytku.

#### Poznámka:

Při značném zředění však po prvotním nárůstu dochází u reakcí s  $\Delta\nu < 0$  k poklesu rovnovážného rozsahu reakce. Je to proto, že nadbytečná druhá komponenta se začíná projevovat jako inert (viz **8.5.4**).

- Přidáváme-li k výchozí směsi některý z produktu reakce, reakce se potlačí.

### 8.5.2. Vliv tlaku

#### Reakce s plynnými složkami

- Probíhá-li reakce beze změny celkového látkového množství v ideální plynné fázi, **nemá tlak vliv** na rovnovážné složení směsi.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 285 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

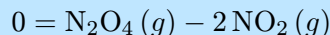
- Probíhá-li reakce se vzrůstajícím látkovým množstvím v ideální plynné fázi, **klesá** se stoupajícím tlakem rovnovážný rozsah reakce.
- Probíhá-li reakce s klesajícím látkovým množstvím v ideální parní fázi, **roste** se stoupajícím tlakem rovnovážný rozsah reakce.

### Reakce, probíhající v kondenzovaných systémech

nejdou příliš ovlivnitelné změnou tlaku, neboť vliv tlaku na rovnovážnou konstantu (viz **8.3.2**) i aktivitní koeficienty (viz **6.5.5**) je malý.

#### Příklad:

Posuďte, jak se změní rozsah reakce



při teplotě 298 K, změní-li se tlak z  $p_1 = 101 \text{ kPa}$  na  $p_2 = 600 \text{ kPa}$ . Uvažujte ideální chování obou plynů.

$$\frac{G_m^o(298) / \text{kJmol}^{-1}}{}$$

$\text{NO}_2(g)$	-38,4
$\text{N}_2\text{O}_4(g)$	-81,6

**Řešení:** Celková Gibbsova energie je rovna

$$G = \xi \left( G_{\text{N}_2\text{O}_4}^o + RT \ln \frac{p\xi}{p^{st}(2-\xi)} \right) + 2(1-\xi) \left( G_{\text{NO}_2}^o + RT \ln \frac{2p(1-\xi)}{p^{st}(2-\xi)} \right).$$

Průběh závislosti  $G = G(\xi)$  pro oba tlaky (vrchní křivka je pro  $p = 600 \text{ kPa}$ ) je na obrázku **8.3**. Vzhledem ke stechiometrii dochází v tomto případě ke zvýšení rovnovážného rozsahu reakce z asi 0,92 při 101 kPa na 0,95 při 600 kPa.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



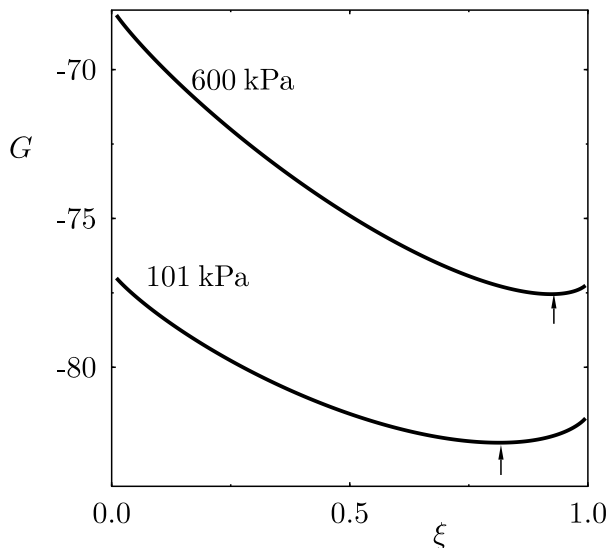
Strana **286** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Obr. 8.3: Změna rozsahu reakce s tlakem pro tvorbu dimeru oxidu dusičitého

### 8.5.3. Vliv teploty

Změna teploty má vliv na hodnotu rovnovážné konstanty (viz **8.3.1**).

- Je-li reakce **exotermní**, pak se vzrůstající teplotou **klesá** hodnota rovnovážné konstanty i rovnovážného rozsahu reakce.
- Je-li reakce **endotermní**, pak se vzrůstající teplotou **roste** hodnota rovnovážné konstanty a i rovnovážného rozsahu reakce.

**Poznámka:**

Pro rozsah reakce platí tyto závěry jen u ideální směsi, neboť u reálně se chovajících systémů je změna rovnovážného rozsahu reakce ovlivnitelná i změnami v hodnotě poměru aktivitních resp. fugacitních koeficientů, které jsou funkcemi teploty, tlaku a složení.

#### 8.5.4. Vliv inerty

Slovem **inert** se označují všechny složky ve směsi, které se neúčastní dané reakce. Tyto složky zředňují reakční směs.

- Probíhá-li reakce beze změny látkového množství, inert **nemá vliv** na rovnovážný rozsah reakce.
- Probíhá-li reakce se vzrůstajícím látkovým množstvím, **roste** rovnovážný rozsah reakce se stoupající koncentrací inerty.
- Probíhá-li reakce s klesajícím celkovým látkovým množstvím, **klesá** rovnovážný rozsah reakce se stoupající koncentrací inerty.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 288 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)



## 8.6. Simultánní reakce

Může-li ve výchozí směsi probíhat současně více chemických reakcí, mluvíme o **simultánních reakcích**.

### 8.6.1. Látková bilance

Pro simultánní reakce je možné rozšířit postup, popsany pro jedinou probíhající reakci (viz **8.2.2**) zavedením tolika rozsahů reakce, kolik nezávislých reakcí v systému probíhá.

**Nezávislá reakce** je reakce, již nelze získat lineární kombinací (viz **5.1.1**) ostatních reakcí.

#### Příklad:

Zapište vztahy pro rovnovážné konstanty dvou izomerizačních reakcí, probíhajících v ideální plynné fázi. Vycházejte z 1 molu čisté látky  $A_1$ .

**Řešení:** Pro první izomerizační reakci, již můžeme zapsat

$$0 = A_2 - A_1$$

označme rovnovážný rozsah reakce  $\xi_1$  a rovnovážnou konstantu  $K_1$ .

Obdobně pro druhou reakci

$$0 = A_3 - A_1$$

označme rovnovážný rozsah reakce  $\xi_2$  a rovnovážnou konstantu  $K_2$ .

Látkovou bilanci můžeme provést ve dvou krocích: nejprve proběhne první reakce do rovnováhy a potom se teprve rozběhne reakce druhá.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 289 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

Látka	$n_i^o$	látk. množ. po 1. reakci	látk. množ. v rovnov.
$A_1$	1	$1 - \xi_1$	$1 - \xi_1 - \xi_2$
$A_2$	0	$\xi_1$	$\xi_1$
$A_3$	0	0	$\xi_2$

Pro rovnovážné konstanty platí (viz (8.15))

$$K_1 = \frac{\xi_1}{1 - \xi_1 - \xi_2} \left( \frac{p}{p^{st} \sum_{i=1}^k n_i} \right)^0$$

a

$$K_2 = \frac{\xi_2}{1 - \xi_1 - \xi_2} \left( \frac{p}{p^{st} \sum_{i=1}^k n_i} \right)^0.$$

### 8.6.2. Chemická rovnováha složitého systému

Řešíme-li úlohu nalezení rovnovážného složení v systému, v němž může probíhat  $m$  chemických reakcí, jichž se účastní  $k$  chemických látek, postupujeme tak, že hledáme minimum Gibbsovy energie systému

$$G = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^k (n_i^o + \nu_{j,i} \xi_j) G_{m,i} \quad (8.39)$$

za současného splnění rovnic látkové bilance. Ve vztahu (8.39) je  $\xi_j$  je rozsah  $j$ -té reakce.

Způsoby řešení chemické rovnováhy složitého systému jsou předmětem studia na specializaci fyzikální chemie.

## Kapitola 9

# Chemická kinetika

*S.A. Arrhenius*

*(1859-1927)*



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 291 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

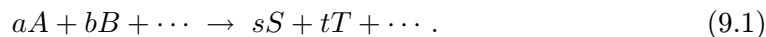
Konec

## 9.1. Základní pojmy a vztahy

Předmětem zájmu chemické kinetiky jsou chemické reakce před ustavením chemické rovnováhy. Kinetika studuje zejména rychlosti reakcí, změny koncentrací reagujících složek s časem a mechanismy reakcí, tj. jejich skutečné průběhy na molekulární úrovni. Do chemické kinetiky spadá i katalýza.

### 9.1.1. Rychlost chemické reakce

Uvažujme obecnou jednosměrnou chemickou reakci



**Rychlost úbytku** výchozí látky  $A$  je definována vztahem

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau}, \quad [V, T]. \quad (9.2)$$

**Rychlost přírůstku** produktu  $S$  je

$$r_S = \frac{dc_S}{d\tau}, \quad [V, T]. \quad (9.3)$$

**Rychlost reakce** (9.1) je

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{d\tau} = \dots = \frac{1}{s} \frac{dc_S}{d\tau} = \frac{1}{t} \frac{dc_T}{d\tau} = \dots, \quad [V, T]. \quad (9.4)$$

$c_i$  jsou koncentrace reagujících látek a  $\tau$  čas. Přepíšeme-li obecnou chemickou reakci (9.1) do tvaru

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i R_i,$$

můžeme rovnice (9.4) zapsat takto

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_{R_i}}{d\tau}, \quad [V, T]. \quad (9.5)$$

Rychlost reakce nezávisí na volbě látky; závisí však na zápisu chemické reakce (9.1). Rychlosti úbytku a přírůstku jsou pro jednotlivé látky různé; nezávisejí však na zápisu reakce. Vzhledem k tomu, že rychlosti lze snadno navzájem přepočítat, je celkem jedno, kterou použijeme.

Mezi rychlostí reakce a rychlostmi úbytku a přírůstku složek platí vztahy

$$r_A = a r, \quad r_B = b r, \quad r_S = s r, \quad r_T = t r. \quad (9.6)$$

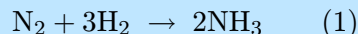
Rychlost úbytku látky  $A$  se experimentálně určuje tak, že se derivace ve vztahu (9.2) aproximuje podílem (dostatečně malých) diferencí

$$\frac{dc_A}{d\tau} \doteq \frac{\Delta c_A}{\Delta \tau}. \quad (9.7)$$

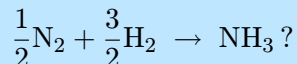
Podobně se určují rychlosti přírůstků produktů.

### Příklad:

Reakce



probíhala v uzavřeném autoklávu o objemu  $V = 5 \text{ dm}^3$ . Za 1 s zreagovalo 0,01 mol dusíku. a) Odhadněte rychlosti úbytku dusíku a vodíku, rychlost přírůstku amoniaku a rychlost reakce. b) Jak se změní tyto rychlosti, zapíšeme-li reakci ve tvaru



**Řešení:** Ad a)

Změna koncentrace dusíku byla

$\Delta c_{\text{N}_2} = \Delta n_{\text{N}_2} / V = -0,01 / 5 = -0,002 \text{ mol/dm}^3$ . Rychlost úbytku dusíku je

$$r_{\text{N}_2} = -\frac{dc_{\text{N}_2}}{d\tau} \doteq -\frac{\Delta c_{\text{N}_2}}{\Delta \tau} = -\frac{-0,002}{1} = 0,002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 293 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Podle (9.4) a (9.5) je

$$\begin{aligned} r_{N_2} &= r = 0,002 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}, \\ r_{H_2} &= 3r = 0,006 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}, \\ r_{NH_3} &= 2r = 0,004 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Ad b) Pro stejnou reakci zapsanou ve tvaru  $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow NH_3$  bude rychlost reakce dvojnásobná, rychlosti  $r_{N_2}, r_{H_2}, r_{NH_3}$  se nezmění.

### Poznámka:

Všimněte si, že rychlosti jsou v rovnicích (9.2) - (9.5) definovány při konstantním objemu. Koncentrace složky  $i$ ,  $c_i = n_i/V$  (viz 1.6.4) se může měnit změnou látkového množství nebo změnou objemu. Zde nás ovšem zajímají změny látkových množství. Konstantní objem budeme dále mlčky předpokládat a upozorníme jen na ty případy, kdy se mění. Rychlost reakce také závisí na teplotě. Pokud nebude uvedeno jinak, budeme předpokládat, že reakce probíhá při konstantní teplotě.

## 9.1.2. Kinetická rovnice

Kinetická rovnice je diferenciální rovnicí mezi koncentracemi látek a časem. Pro reakci (9.1) může být zapsána ve tvaru

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = f(c_A, c_B, \dots, c_S, c_T, \dots) \quad (9.8)$$

nebo v obdobných tvarech, kde na levé straně rovnice vystupuje rychlost přírůstku produktu nebo rychlost reakce. Řešením kinetických rovnic jsou závislosti koncentrací reagujících látek na čase. Tato řešení (viz 9.1.6) budeme nazývat **integrovanými tvary kinetické rovnice**.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 294 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 9.1.3. Jednoduché reakce, řád reakce, rychlostní konstanta

Jednoduchou budeme nazývat takovou chemickou reakci, jejíž kinetická rovnice má tvar

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A^\alpha c_B^\beta \dots, \quad (9.9)$$

kde  $A, B, \dots$  jsou výchozí látky. Exponent  $\alpha$  se nazývá **řádem reakce vzhledem ke složce  $A$** ,  $\beta$  je řád vzhledem k  $B$ , atd. Součet exponentů  $n = \alpha + \beta + \dots$  se nazývá **(celkový) řád reakce**.

Konstanta  $k_A$  v kinetické rovnici (9.9) se nazývá **rychlostní konstantou**. Je funkcí teploty (viz 2.6). Rozměr rychlostní konstanty závisí na řádu reakce.

Hlavní jednotka:  $\text{s}^{-1}(\text{mol}/\text{m}^3)^{1-n}$ , kde  $n$  je řád reakce.

Kinetická rovnice je ve vztahu (9.9) zapsána pro rychlost úbytku látky  $A$ . Podobně můžeme psát kinetickou rovnici pro rychlost úbytku látky  $B$ , rychlost přírůstku látky  $S$  nebo pro rychlost reakce, např.

$$r_B = -\frac{dc_B}{d\tau} = k_B c_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

Dílčí řády reakce a celkový řád zůstávají stejné, číselné hodnoty rychlostních konstant  $k_A, k_B$  jsou však různé a závisí na zápisu reakce. Ze vztahu (9.5) plyne

$$k_B = \frac{b}{a} k_A.$$

#### Příklad:

Jednoduchá reakce  $A + 2B \rightarrow C$  je půltého řádu vzhledem k látce  $A$  a druhého řádu vzhledem k látce  $B$ . Určete celkový řád reakce. Dále napište kinetickou rovnici pro rychlost úbytku látky  $A$ , pro rychlost přírůstku látky  $C$  a vztah mezi příslušnými rychlostními konstantami.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 295 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Celkový řád reakce je  $n = \frac{1}{2} + 2 = \frac{5}{2}$ . Kinetická rovnice pro rychlost úbytku látky  $A$  je

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A^{1/2} c_B^2.$$

Kinetická rovnice pro rychlost přírůstku látky  $C$  je

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_C c_A^{1/2} c_B^2.$$

Rychlostní konstanty jsou v tomto případě stejné

$$k_C = k_A.$$

Určováním rychlostních konstant, řádu reakce a dílčích řádů z experimentálních kinetických dat se zabýváme v podkapitole **9.3**. U elementárních reakcí, viz **9.5**, jsou dílčí řády rovny stechiometrickým koeficientům.

Symbolika : Pokud nebude nebezpečí záměny, budeme v dalším textu psát jednoduše  $k$  místo správnějšího  $k_i$ .

#### 9.1.4. Poločas reakce

Poločas reakce je doba, za kterou klesne koncentrace zvolené výchozí látky na polovinu. Značí se  $\tau_{1/2}$  nebo  $\tau_{0,5}$ .

##### Poznámka:

Jestliže je v reakci jen jedna výchozí složka, nebo jestliže jsou počáteční koncentrace výchozích složek ve stechiometrickém poměru, je poločas reakce určen jednoznačně. Máme-li více výchozích složek a jejich počáteční koncentrace nejsou ve stechiometrickém poměru, závisí poločas na zvolené složce (obvykle se volí nejméně zastoupená složka).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **296** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



### Příklad:

Počáteční koncentrace látky  $A$ , reagující podle rovnice  $A \rightarrow R$  byla  $2 \text{ mol/dm}^3$ . Po dvaceti minutách klesla na  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Určete poločas reakce.

**Řešení:** Z definice poločasu plyne, že  $\tau_{1/2} = 20 \text{ min}$ .

## 9.1.5. Látková bilance

Jestliže v kinetické rovnici vystupují koncentrace více než jedné látky, nemůžeme tuto rovnici jednoznačně řešit, protože máme jen jednu rovnici a několik závisle proměnných. Abychom dostali diferenciální rovnici pro jednu závisle proměnnou, provádíme látkovou bilanci.

Koncentrace látek reagujících podle reakce (9.1) jsou vázány rovnicemi látkové bilance

$$\begin{aligned}
 c_A &= c_{A0} - a x, \\
 c_B &= c_{B0} - b x, \\
 &\vdots \\
 &\quad [V] \\
 c_R &= c_{R0} + r x, \\
 c_S &= c_{S0} + s x, \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{9.10}$$

kde  $c_{i0}$  jsou výchozí koncentrace, tj. koncentrace v čase  $\tau = 0$ .

Pro chemickou reakci zapsanou v kompaktním tvaru, viz vztah (8.2),

$$0 = \sum_{i=1}^n \nu_i R_i,$$

můžeme rovnice (9.10) shrnout do jediné

$$c_i = c_{i0} + \nu_i x, \quad i = 1, 2, \dots, n, \tag{9.11}$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 297 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $n$  je počet látek účastnících se reakce a  $\nu_i$  jsou stechiometrické koeficienty (záporné pro výchozí látky a kladné pro produkty).

### Poznámka:

Rovnice látkové bilance jsou obdobou rovnic (8.4) v kapitole 8 věnované chemické rovnováze. Formálně se liší tím, že jsou zde zapsány pro koncentrace (tj. látková množství v objemové jednotce), nikoliv pro látková množství.

S použitím rovnic látkové bilance můžeme kinetickou rovnici jednoduché reakce (9.9) přepsat do tvaru

$$a \frac{dx}{d\tau} = k_A (c_{A0} - ax)^\alpha (c_{B0} - bx)^\beta \dots \quad (9.12)$$

Dostáváme tak diferenciální rovnici mezi jedinou závisle proměnnou  $x$  a nezávisle proměnnou  $\tau$ . Počáteční podmínkou je  $x = 0$  v čase  $\tau = 0$ .

### Příklad:

Probíhá chemická reakce  $A + 2B \rightarrow 3C$ . Počáteční koncentrace látek  $A$  a  $B$  jsou  $c_{A0}$  a  $c_{B0}$ . Počáteční koncentrace látky  $C$  je nulová. Napište rovnice látkové bilance pro koncentrace látek v čase  $\tau$ . Jestliže řád reakce vůči složce  $A$  je  $1/2$  a řád vůči  $B$  je  $3$ , napište kinetickou rovnici reakce.

**Řešení:** Rovnice látkové bilance jsou

$$c_A = c_{A0} - x, \quad c_B = c_{B0} - 2x, \quad c_C = 3x.$$

Kinetická rovnice je

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A^{1/2} c_B^3.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 298 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Pomocí veličiny  $x$  jí můžeme přepsat do tvaru

$$\frac{dx}{d\tau} = k_A(c_{A0} - x)^{1/2}(c_{B0} - 2x)^3.$$

### 9.1.6. Metody řešení kinetických rovnic

Kinetická rovnice (9.8) je z matematického hlediska obyčejnou diferenciální rovnicí prvního řádu. Nezávisle proměnnou je čas, závisle proměnnými jsou koncentrace výchozích složek, respektive veličina  $x$  v rovnici (9.12).

U všech jednoduchých reakcí a v řadě dalších případů má kinetická rovnice tvar

$$\frac{dx}{d\tau} = \phi(x). \quad (9.13)$$

Tato diferenciální rovnice se řeší metodou separace proměnných, viz **III** podkapitola 15.2

$$\frac{dx}{\phi(x)} = d\tau. \quad (9.14)$$

V čase  $\tau = 0$  je  $x = 0$  a dostáváme

$$\int_0^x \frac{dx}{\phi(x)} = \tau. \quad (9.15)$$

#### Příklad:

Pro reakci prvního řádu  $A \rightarrow$  produkty řešte kinetickou rovnici  $-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A$ . Počáteční koncentrace výchozí látky  $A$  je rovna  $c_{A0}$ .

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)

[◀◀](#) [▶▶](#)

[◀](#) [▶](#)

Strana 299 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

**Řešení:** Z počáteční podmínky a rovnice látkové bilance (9.11) máme

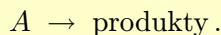
$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - x).$$

Tato diferenciální rovnice je typu (9.13) a řešíme ji separací proměnných

$$\int_0^x \frac{dx}{c_{A0} - x} = k\tau \implies -\ln \frac{c_{A0} - x}{c_{A0}} = k\tau \implies c_A = c_{A0} e^{-k\tau}.$$

### Poznámka:

V předcházejícím příkladě jsme zapsali chemickou reakci ve tvaru



Bez ohledu na počet produktů reakce a jejich stechiometrické koeficienty jsme odvodili závislost koncentrace výchozí složky na čase. Chceme-li však znát také závislosti koncentrací produktů na čase, musíme pravou stranu reakce specifikovat.

Řešení kinetických rovnic vede často k integrálům racionálních funkcí typu

$$\int \frac{dx}{(x-a)^n(x-b)^m \dots},$$

kde  $n, m, \dots$  jsou přirozená čísla. Tyto integrály řešíme rozkladem integrandu na součet zlomků, viz **MI** podkapitola 9.4.

Některé kinetické rovnice se nedají řešit metodou separace proměnných. Typickým příkladem je rovnice (9.105), která se řeší metodou variace konstanty, viz **MII** podkapitola 15.3. U ještě složitějších kinetických rovnic nemusíme najít analytické řešení vůbec a musíme je řešit numericky, viz **MIII** podkapitola 15.4.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 300 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

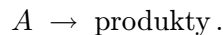
Konec

## 9.2. Systematika jednoduchých reakcí

Budeme předpokládat, že počátek reakce je v čase  $\tau = 0$ . Počáteční koncentrace látek budeme značit dolním indexem 0, například  $c_{A0}, c_{B0}, \dots$ . U reakcí se dvěma nebo více výchozími složkami se budeme zabývat jen případy, kdy jsou dílčí řády přirozená čísla. Tyto případy jsou v praxi nejčastější. Pro jednoduchost nebudeme obvykle specifikovat pravou stranu chemické reakce (tj. budeme psát „produkty“).

### 9.2.1. Reakce nultého řádu

**Typ reakce:**



**Kinetická rovnice:**

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k. \quad (9.16)$$

**Integrovaný tvar kinetické rovnice:**

Pro čas jako funkci koncentrace výchozí složky platí

$$k\tau = c_{A0} - c_A \quad \text{kde} \quad c_{A0} \geq c_A \geq 0. \quad (9.17)$$

Pro koncentraci látky  $A$  jako funkci času platí

$$c_A = c_{A0} - k\tau, \quad \text{kde} \quad \tau \leq \frac{c_{A0}}{k}. \quad (9.18)$$

**Poločas reakce:**

$$\tau_{1/2} = \frac{c_{A0}}{2k}. \quad (9.19)$$

Reakce nultého řádu je ukončena v čase

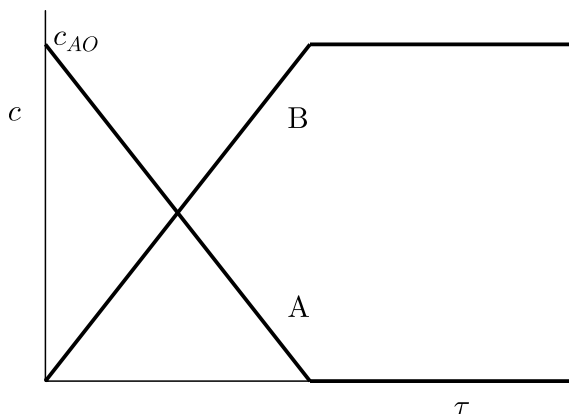
$$\tau = \frac{c_{A0}}{k}, \quad (9.20)$$

kdy klesne koncentrace výchozí látky na nulu.

Na obr. 9.1 je znázorněna závislost koncentrace výchozí látky  $A$  a produktu  $B$  na čase.

### Příklad:

Rozklad ethanolu v lidském organismu je složitým sledem biochemických reakcí. Formálně jej však můžeme popsat jedinou reakcí nultého řádu. Rychlostní konstanta je  $0,1 \text{ g/hod. na kilogram hmotnosti osoby}$ . Za jak dlouho se po vypití půllitru desetistupňového piva odbourá veškerý alkohol u osoby vážící  $60 \text{ kg}$ ? Předpokládejte, že v půllitru je  $12 \text{ g}$  ethanolu. Místo obvyklé definice koncentrace považujte v tomto příkladě za „koncentraci“ počet gramů ethanolu na  $1 \text{ kilogram hmotnosti člověka}$ .



Obr. 9.1: Závislost koncentrace reagujících látek na čase pro reakci nultého řádu typu  $A \rightarrow B$ . Počáteční koncentrace výchozí látky je  $c_{AO}$ , počáteční koncentrace produktu je nulová.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀

▶▶

◀

▶

Strana 302 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

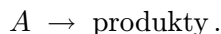
Konec

**Řešení:** Počáteční „koncentrace“ je  $c_{A0} = 12/60 = 0,2 \text{ g/kg}$ . Použijeme vztah (9.20) a dostaneme

$$\tau = \frac{0,2}{0,1} = 2 \text{ hod.}$$

## 9.2.2. Reakce prvního řádu

**Typ reakce:**



**Kinetická rovnice:**

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A. \quad (9.21)$$

**Integrovaný tvar kinetické rovnice:** Pro čas jako funkci koncentrace výchozí složky platí

$$k\tau = \ln \frac{c_{A0}}{c_A}. \quad (9.22)$$

Pro koncentraci látky  $A$  jako funkci času platí

$$c_A = c_{A0} \exp(-k\tau). \quad (9.23)$$

**Poločas reakce:**

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (9.24)$$

Na obr. 9.2 je znázorněna závislost koncentrace výchozí látky  $A$  a produktu  $B$  na čase.

### Příklad:

Poločas jisté reakce prvního řádu je při určité teplotě  $\tau_{1/2} = 693 \text{ s}$ . Počáteční koncentrace výchozí látky  $A$  je  $c_{A0} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Vypočítejte rychlostní konstantu reakce a koncentraci látky  $A$  po pěti minutách od začátku reakce.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



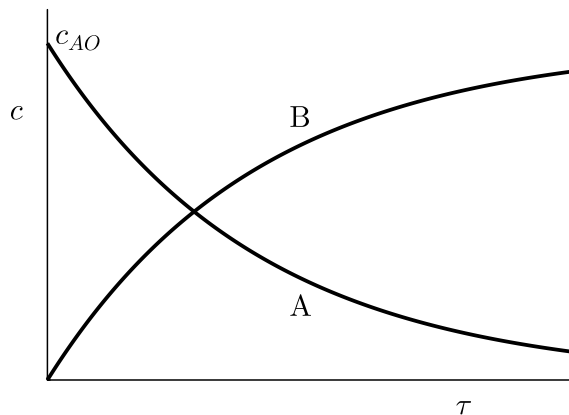
Strana 303 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Obr. 9.2: Závislost koncentrace reagujících látek na čase pro reakci prvního řádu typu  $A \rightarrow B$ . Počáteční koncentrace výchozí látky je  $c_{A0}$ , počáteční koncentrace produktu je nulová.

**Řešení:** Rychlostní konstantu vypočteme z rovnice (9.24)

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{693} = 0,001 \text{ s}^{-1}.$$

Koncentraci v čase  $\tau = 5 \text{ min} = 300 \text{ s}$  vypočteme ze vztahu (9.23)

$$c_A = 0,1 \exp(-0,001 \cdot 300) = 0,074 \text{ mol/dm}^3.$$



### 9.2.3. Reakce druhého řádu

Budeme se zabývat třemi typy reakcí druhého řádu:

- a) typ  $2A \rightarrow$  produkty;
- b) typ  $A + B \rightarrow$  produkty, kdy dílčí řády jsou rovny jedné a výchozí látky mají jednotkové stechiometrické koeficienty;
- c) typ  $aA + bB \rightarrow$  produkty, kdy dílčí řády jsou rovny jedné a výchozí látky mají obecné stechiometrické koeficienty.

#### Typ $2A \rightarrow$ produkty

**Kinetická rovnice:**

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2. \quad (9.25)$$

**Integrované tvary kinetické rovnice:** Pro čas jako funkci koncentrace výchozí složky platí

$$k\tau = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}. \quad (9.26)$$

Pro koncentraci látky  $A$  jako funkci času platí

$$c_A = \frac{c_{A0}}{1 + c_{A0}k\tau}. \quad (9.27)$$

**Poločas reakce:**

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_{A0}}. \quad (9.28)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 305 z 519

Zpět

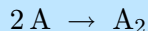
Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Příklad:

Dimerizace



je reakcí druhého řádu, jejíž rychlostní konstanta je při určité teplotě rovna  $k = 5 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Počáteční koncentrace monomeru je  $c_{A0} = 0,7 \text{ mol/dm}^3$  a počáteční koncentrace dimeru je nulová. Vypočtěte dobu, za kterou bude koncentrace dimeru rovna  $c_{A_2} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$  a dobu, za kterou zreaguje všechnen monomer.

**Řešení:** Nejprve provedeme látkovou bilanci. Z rovnic (9.10) dostaneme

$$c_A = c_{A0} - 2x, \quad c_{A_2} = x \quad \implies \quad c_A = c_{A0} - 2c_{A_2} = 0,7 - 2 \cdot 0,1 = 0,5 \text{ mol/dm}^3.$$

Čas potřebný na vznik  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  dimeru, tj. čas, při kterém bude koncentrace monomeru rovna  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ , vypočteme z rovnice (9.26)

$$\tau = \frac{1}{5 \cdot 10^{-5}} \left( \frac{1}{0,5} - \frac{1}{0,7} \right) = 11\,429 \text{ s} = 3,175 \text{ hod.}$$

Čas na zreagování veškerého monomeru počítáme jako limitu vztahu (9.26), když  $c_A$  se blíží k nule zprava (od kladných hodnot)

$$\lim_{c_A \rightarrow 0^+} \tau = \frac{1}{k} \lim_{c_A \rightarrow 0^+} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right) = +\infty.$$

Všechnen monomer zreaguje za nekonečnou dobu. Tento výsledek platí obecně pro všechny jednosměrné reakce bez ohledu na řád reakce. Jedinou výjimkou je reakce nultého řádu, kde výchozí látka zreaguje za konečný čas daný rovnicí (9.20).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 306 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Typ $A + B \rightarrow$ produkty

Kinetická rovnice:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A c_B \implies \frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - x)(c_{B0} - x). \quad (9.29)$$

**Integrované tvary kinetické rovnice:**

Pro čas jako funkci koncentrací výchozích složek platí

$$k\tau = \frac{1}{(c_{A0} - c_{B0})} \ln \frac{c_{B0} c_A}{c_{A0} c_B} = \frac{1}{(c_{A0} - c_{B0})} \ln \frac{c_{B0}(c_{A0} - x)}{c_{A0}(c_{B0} - x)}. \quad (9.30)$$

Pro koncentrace jako funkce času platí

$$c_A = c_{A0} - x, \quad c_B = c_{B0} - x, \quad x = c_{A0} c_{B0} \frac{1 - \exp[k(c_{A0} - c_{B0})\tau]}{c_{B0} - c_{A0} \exp[k(c_{A0} - c_{B0})\tau]}. \quad (9.31)$$

**Poločas reakce:** Poločas reakce je zde definován pro složku, jejíž počáteční koncentrace je menší. Jestliže  $c_{B0} < c_{A0}$ , pak  $\tau_{1/2}$  definovaný vzhledem k  $B$  je

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(c_{A0} - c_{B0})} \ln \frac{2c_{A0} - c_{B0}}{c_{A0}}. \quad (9.32)$$

### Poznámka:

Jestliže jsou počáteční koncentrace složek stejné,  $c_{A0} = c_{B0}$ , pak jsou stejné jejich koncentrace v libovolném časovém okamžiku,  $c_A = c_B$ . Typ reakce  $A + B \rightarrow$  produkty přechází na  $2A \rightarrow$  produkty a rovnice (9.30) a (9.32) se zjednodušují na rovnice (9.26) a (9.28).

Na obr. 9.3 je znázorněna závislost koncentrace výchozích látek a produktů na čase.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



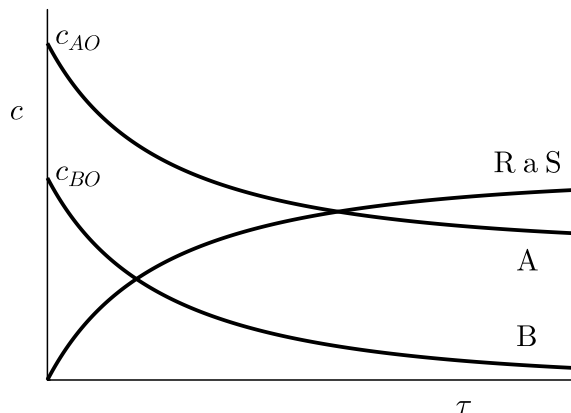
Strana 307 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Obr. 9.3: Závislost koncentrace reagujících látek na čase pro reakci druhého řádu typu  $A + B \rightarrow R + S$ . Počáteční koncentrace výchozích látek jsou  $c_{A0}$  a  $c_{B0}$ , počáteční koncentrace produktů jsou nulové.

**Typ**  $a A + b B \rightarrow \text{produkty}$

**Kinetická rovnice:**

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B \implies a \frac{dx}{d\tau} = k (c_{A0} - a x) (c_{B0} - b x). \quad (9.33)$$

Tuto rovnici lze upravit do tvaru

$$\frac{dx}{d\tau} = k' (c'_{A0} - x) (c'_{B0} - x). \quad (9.34)$$

kde  $k' = b k$ ,  $c'_{A0} = c_{A0}/a$  a  $c'_{B0} = c_{B0}/b$ . Porovnejme (9.34) s (9.29). Vidíme, že rovnice jsou formálně shodné. Proto zde můžeme použít rovnice (9.30) až (9.32) tak,

že místo  $k, c_{A0}, c_{B0}$  dosadíme  $k', c'_{A0}, c'_{B0}$ . Například rovnice (9.30) se změní na

$$k' \tau = \frac{1}{(c'_{A0} - c'_{B0})} \ln \frac{c'_{B0} c'_A}{c'_{A0} c'_B} = \frac{1}{(c'_{A0} - c'_{B0})} \ln \frac{c'_{B0}(c'_{A0} - x)}{c'_{A0}(c'_{B0} - x)}. \quad (9.35)$$

### Reakce pseudoprvního řádu

Často bývá na počátku reakce jedna z výchozích složek, například  $B$  ve velkém přebytku,  $c_{B0} \gg c_{A0}$ . Její koncentrace se při reakci mění velmi málo a můžeme ji považovat za konstantní. Kinetická rovnice (9.29) pak přejde na

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k' c_A, \quad \text{kde} \quad k' = k c_B.$$

Rovnice je formálně stejná jako kinetická rovnice prvního řádu (9.21) a hovoříme proto o pseudoprvním řádu reakce.

#### Poznámka:

V literatuře se někdy setkáváme s méně správným pojmem „pseudomonomolekulární“ reakce.

## 9.2.4. Reakce třetího řádu

Budeme se zabývat čtyřmi typy reakcí třetího řádu:

- typ  $3A \rightarrow$  produkty, kdy výchozí látka je jedna;
- typ  $2A + B \rightarrow$  produkty, kdy výchozí látky jsou dvě a jejich stechiometrické koeficienty jsou rovny dílčím řádům reakce;
- typ  $A + B + C \rightarrow$  produkty, kdy výchozí látky jsou tři a mají stechiometrické koeficienty rovny dílčím řádům reakce, tj. jedné;
- typ  $aA + bB + cC \rightarrow$  produkty, kdy výchozí látky jsou tři, mají obecné stechiometrické koeficienty a dílčí řády jsou rovny 1.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 309 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Typ 3A → produkty

Kinetická rovnice:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A^3. \quad (9.36)$$

Integrované tvary kinetické rovnice:

Pro čas jako funkci koncentrace výchozí složky platí

$$k\tau = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A0}^2} \right). \quad (9.37)$$

Pro koncentraci látky A jako funkci času platí

$$c_A = \frac{c_{A0}}{\sqrt{1 + 2c_{A0}^2 k\tau}}. \quad (9.38)$$

Poločas reakce:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_{A0}^2}. \quad (9.39)$$

## Typ 2A + B → produkty

Kinetická rovnice:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A^2 c_B \implies 2\frac{dx}{d\tau} = k_A (c_{A0} - 2x)^2 (c_{B0} - x). \quad (9.40)$$

Integrované tvary kinetické rovnice:

Pro čas jako funkci veličiny x platí

$$k_A \tau = \frac{1}{2c_{B0} - c_{A0}} \left( \frac{1}{c_{A0} - 2x} - \frac{1}{c_{A0}} \right) + \frac{1}{(2c_{B0} - c_{A0})^2} \ln \left[ \frac{c_{B0}(c_{A0} - 2x)}{c_{A0}(c_{B0} - x)} \right]. \quad (9.41)$$

Pro koncentrace výchozích látek platí

$$c_A = c_{A0} - 2x, \quad c_B = c_{B0} - x, \quad (9.42)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 310 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $x$  je třeba určit z rovnice (9.41) numericky, viz **MI** podkapitola 5.8.

**Typ  $A + B + C \rightarrow$  produkty**

**Kinetická rovnice:**

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B c_C \implies \frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - x)(c_{B0} - x)(c_{C0} - x). \quad (9.43)$$

**Integrované tvary kinetické rovnice:** Pro čas jako funkci veličiny  $x$  platí

$$\begin{aligned} k\tau &= \frac{1}{(c_{A0} - c_{B0})(c_{A0} - c_{C0})} \ln \frac{c_{A0}}{c_{A0} - x} \\ &+ \frac{1}{(c_{B0} - c_{A0})(c_{B0} - c_{C0})} \ln \frac{c_{B0}}{c_{B0} - x} \\ &+ \frac{1}{(c_{C0} - c_{A0})(c_{C0} - c_{B0})} \ln \frac{c_{C0}}{c_{C0} - x}. \end{aligned} \quad (9.44)$$

Pro koncentrace výchozích látek platí

$$c_A = c_{A0} - x, \quad c_B = c_{B0} - x, \quad c_C = c_{C0} - x, \quad (9.45)$$

kde  $x$  dostaneme numerickým řešením rovnice (9.44).

**Poločas reakce:** Poločas reakce se definuje vůči té složce, jejíž počáteční koncentrace je nejmenší. Například, jestliže  $c_{A0} \leq c_{B0} \leq c_{C0}$ , je poločas definován vzhledem ke složce  $A$  a platí

$$\begin{aligned} k\tau_{1/2} &= \frac{1}{(c_{A0} - c_{B0})(c_{A0} - c_{C0})} \ln 2 \\ &+ \frac{1}{(c_{B0} - c_{A0})(c_{B0} - c_{C0})} \ln \frac{2c_{B0}}{2c_{B0} - c_{A0}} \\ &+ \frac{1}{(c_{C0} - c_{A0})(c_{C0} - c_{B0})} \ln \frac{2c_{C0}}{2c_{C0} - c_{A0}}. \end{aligned} \quad (9.46)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 311 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Typ**  $a A + b B + c C \rightarrow \text{produkty}$

**Kinetická rovnice:**

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_A c_A c_B c_C \implies a \frac{dx}{d\tau} = k_A (c_{A0} - ax)(c_{B0} - bx)(c_{C0} - cx). \quad (9.47)$$

Podobně jako v oddíle **9.2.3** přepíšeme tuto rovnici do tvaru

$$\frac{dx}{d\tau} = k'(c'_{A0} - x)(c'_{B0} - x)(c'_{C0} - x), \quad (9.48)$$

kde  $k' = k_A bc$ ,  $c'_{A0} = c_{A0}/a$ ,  $c'_{B0} = c_{B0}/b$ ,  $c'_{C0} = c_{C0}/c$ .

**Integrované tvary kinetické rovnice:**

Pro čas jako funkci  $x$  platí

$$\begin{aligned} k'\tau &= \frac{1}{(c'_{A0} - c'_{B0})(c'_{A0} - c'_{C0})} \ln \frac{c'_{A0}}{c'_{A0} - x} \\ &+ \frac{1}{(c'_{B0} - c'_{A0})(c'_{B0} - c'_{C0})} \ln \frac{c'_{B0}}{c'_{B0} - x} \\ &+ \frac{1}{(c'_{C0} - c'_{A0})(c'_{C0} - c'_{B0})} \ln \frac{c'_{C0}}{c'_{C0} - x}. \end{aligned} \quad (9.49)$$

Pro koncentrace výchozích látek platí

$$c_A = c_{A0} - ax, \quad c_B = c_{B0} - bx, \quad c_C = c_{C0} - cx, \quad (9.50)$$

kde  $x$  se určí numerickým řešením nelineární rovnice (9.49).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 312 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



## 9.2.5. Reakce $n$ -tého řádu s jednou výchozí složkou

**Typ reakce:**



**Kinetická rovnice:**

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^n. \quad (9.51)$$

**Integrované tvary kinetické rovnice:** Pro čas jako funkci koncentrace výchozí složky platí

$$k\tau = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right). \quad (9.52)$$

Pro koncentraci látky  $A$  jako funkci času platí

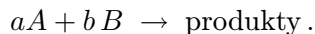
$$c_A = c_{A0} [1 + (n-1)c_{A0}^{n-1}k\tau]^{\frac{1}{1-n}}. \quad (9.53)$$

**Poločas reakce:**

$$\tau_{1/2} = c_{A0}^{1-n} \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k}. \quad (9.54)$$

## 9.2.6. Reakce $n$ -tého řádu s dvěma a více výchozími složkami

Obecným případem reakce  $n$ -tého řádu se dvěma výchozími složkami je



**Kinetická rovnice:**

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^\alpha c_B^\beta \implies a\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - ax)^\alpha (c_{B0} - bx)^\beta, \quad (9.55)$$

kde  $\alpha$  a  $\beta$  jsou dílčí řády reakce; celkový řád je  $n = \alpha + \beta$ . Pro jednotlivé konkrétní případy, kdy známe dílčí řády reakce a stechiometrické koeficienty rovnice, získáme integrované tvary kinetických rovnic metodou separace proměnných, viz **9.1.6**.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **313** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Obecným případem reakce  $n$ -tého řádu se třemi výchozími složkami je



Dílčí řády reakce vzhledem ke složkám  $A, B, C$  jsou  $\alpha, \beta, \gamma$  ( $\alpha + \beta + \gamma = n$ ) a počáteční koncentrace složek jsou  $c_{A0}, c_{B0}, c_{C0}$ .

Kinetická rovnice reakce je

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma. \quad (9.56)$$

Pomocí látkové bilance přepíšeme rovnici do tvaru

$$a \frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - ax)^\alpha (c_{B0} - bx)^\beta (c_{C0} - cx)^\gamma \quad (9.57)$$

a separujeme proměnné

$$\int_0^x \frac{a}{(c_{A0} - ax)^\alpha (c_{B0} - bx)^\beta (c_{C0} - cx)^\gamma} dx = \int_0^\tau k d\tau = k\tau. \quad (9.58)$$

Jestliže jsou dílčí řády reakce celočíselné, můžeme řešit integrál rozkladem integrandu (racionální funkce) na součet zlomků, viz **MI** podkapitola 9.4.

Stejným způsobem postupujeme i v případech, kdy je výchozích látek více.

### 9.2.7. Shrnutí vztahů

Uvažujme chemickou reakci



V následující tabulce jsou shrnuty integrované tvary kinetických rovnic uvedené v této podkapitole. Ve sloupci „vztah“ je číslo vztahu pro integrovaný tvar kinetické rovnice. Dílčí řády reakce vzhledem ke složkám  $A, B, C$  jsou označeny symboly  $\alpha, \beta, \gamma$ . Jestliže vztah platí pro libovolné hodnoty stechiometrických koeficientů, jsou tyto označeny symboly  $a, b, c$ . Počáteční složení reagující směsi  $c_{A0}, c_{B0}, c_{C0}$  je buď stechiometrické (S) nebo libovolné (L).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 314 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



řád	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	stech. koeficienty			poč. složení	vztah
0	0	0	0	$a$	-	-	L	(9.17)
1	1	0	0	$a$	-	-	L	(9.22)
2	2	0	0	$a$	-	-	L	(9.26)
2	1	1	0	1	1	-	S	(9.26)
2	1	1	0	1	1	-	L	(9.30)
2	1	1	0	$a$	$b$	-	L	(9.35)
3	3	0	0	$a$	-	-	L	(9.37)
3	2	1	0	2	1	-	S	(9.37)
3	2	1	0	2	1	-	L	(9.41)
3	1	1	1	1	1	1	S	(9.37)
3	1	1	1	1	1	1	L	(9.44)
3	1	1	1	$a$	$b$	$c$	L	(9.49)
$n$	$n$	0	0	$a$	-	-	L	(9.52)
$n$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$a$	$b$	$c$	L	(9.58)

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 315 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 9.3. Metody určování řádů reakcí a rychlostních konstant

### 9.3.1. Formulace problému

K tomu, abychom mohli používat kinetické rovnice, musíme znát řád reakce, dílčí řády vzhledem ke složkám a hodnotu rychlostní konstanty. Teoretické metody určování těchto veličin nejsou dosud dobře propracovány a musíme se proto uchýlovat k měření kinetiky reakce.

Máme-li dispozici tabulku hodnot

- a) koncentrací výchozích látek v závislosti na čase  
nebo
- b) poločasu reakce v závislosti na počátečních koncentracích  
nebo
- c) rychlosti reakce v závislosti na koncentracích,

spočívá další postup ve volbě vhodné numerické metody.

### 9.3.2. Integrovaná metoda

Je dána tabulka hodnot koncentrací výchozích látek v závislosti na čase<sup>1</sup>. Volíme kinetickou rovnici a z jejího integrovaného tvaru počítáme rychlostní konstantu pro všechny body tabulky. Pokud vypočtené hodnoty rychlostní konstanty nezávisí systematicky na čase, je zvolená kinetická rovnice správná. Tím je určena jak rychlostní konstanta, tak řád reakce. Metoda je vhodná především pro reakce celočíselných řádu. Lze ji však použít i pro neceločíselné řády, jak je ukázáno v následujícím příkladě.

---

<sup>1</sup>Stačí znát koncentrace jediné výchozí složky. Koncentrace ostatních složek jsou určeny počátečními podmínkami a látkovou bilancí.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 316 z 519

Zpět

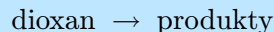
Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Byla změřena kinetická data pro tepelný rozklad dioxanu



při teplotě 777 K. Výsledky jsou v tabulce:

$\tau$ [s]	0	240	660	1200	1800	2400
$c \cdot 10^3$ [mol dm <sup>-3</sup> ]	8,46	7,20	5,55	4,04	3,05	2,41

Určete řád této reakce a hodnotu rychlostní konstanty.

**Řešení:** Nejprve zkusíme, zda je reakce prvního řádu. Z rovnice (9.22) vyjádříme rychlostní konstantu

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}.$$

Počáteční koncentrace je dána prvním bodem tabulky:  $c_{A0} = 8,46 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Konstantu vypočteme pro ostatních 5 bodů a zjistíme, že systematicky klesá s časem:

$\tau$ [s]	240	660	1200	1800	2400
$k \cdot 10^4$ [s <sup>-1</sup> ]	6,72	6,39	6,16	5,67	5,23

Reakce proto není prvního řádu. Zkusíme druhý řád, kde ze vztahu (9.26) je

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} \right).$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 317 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Konstanta systematicky roste s časem:

$\tau$ [s]	240	660	1200	1800	2400
$k \cdot 10^5$ [s <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	8,62	9,39	10,78	11,65	12,36

Lze proto očekávat, že řád reakce je nižší než 2, ale vyšší než 1. Vyzkoušíme řád 1,5. Ze vztahu (9.52) máme pro  $n = 1,5$

$$k = \frac{2}{\tau} \left[ \left( \frac{1}{c_A} \right)^{1/2} - \left( \frac{1}{c_{A0}} \right)^{1/2} \right].$$

Konstanta se nemění systematicky s časem:

$\tau$ [s]	240	660	1200	1800	2400
$k \cdot 10^4$ [s <sup>-1</sup> (dm <sup>3</sup> /mol) <sup>1/2</sup> ]	2,41	2,44	2,56	2,54	2,50

Reakce je řádu 1,5. Průměrná hodnota rychlostní konstanty je  $k = 2,49 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}(\text{dm}^3/\text{mol})^{1/2}$ .

#### Poznámka:

Vzhledem k experimentálním chybám ve změřených hodnotách koncentrací není rychlostní konstanta ve všech bodech stejná, ale kolísá kolem střední hodnoty. Za správnou hodnotu bereme aritmetický průměr vypočtených rychlostních konstant.

### 9.3.3. Diferenciální metoda

Je dána tabulka hodnot rychlosti reakce v závislosti na koncentracích. Řád reakce a rychlostní konstantu zde určujeme z diferenciálních tvarů kinetických rovnic.

Máme-li v reakci jen jednu výchozí látku,  $A \rightarrow$  produkty, použijeme rovnici (9.51)

$$r = kc_A^n,$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 318 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $r = -\frac{dc_A}{d\tau}$ . K určení  $n$  a  $k$  stačí znát reakční rychlost při dvou koncentracích:

$$n = \frac{\ln r_1/r_2}{\ln c_{A,1}/c_{A,2}}, \quad k = \frac{r_1}{(c_{A,1})^n}. \quad (9.59)$$

V případě dvou výchozích látek platí

$$r = k c_A^\alpha c_B^\beta.$$

K určení dílčích řádů reakce a rychlostní konstanty potřebujeme alespoň tři údaje o rychlosti. Konstanty  $\alpha, \beta$  a  $k$  dostaneme řešením následující soustavy tří rovnic

$$\begin{aligned} \ln r_1 &= \ln k + \alpha \ln c_{A,1} + \beta \ln c_{B,1}, \\ \ln r_2 &= \ln k + \alpha \ln c_{A,2} + \beta \ln c_{B,2}, \\ \ln r_3 &= \ln k + \alpha \ln c_{A,3} + \beta \ln c_{B,3}. \end{aligned} \quad (9.60)$$

Obdobně postupujeme v případě tří a více výchozích látek.

### Poznámka:

Nevýhodou metody je obtížné určování rychlostí reakcí z experimentálních dat. Rychlost lze odhadnout tak, že se derivace koncentrace podle času nahradí podílem diferencí, viz vztah (9.7)

$$\frac{dc}{d\tau} \doteq \frac{\Delta c}{\Delta \tau}.$$

Je-li  $\Delta \tau$  je malé, je  $\Delta c$  zatíženo značnou chybou; je-li  $\Delta \tau$  velké, může být náhrada derivace podílem diferencí dosti nepřesná.

Rychlost reakce můžeme určit přesněji na základě měření v dokonale míchaném průtočném reaktoru, viz oddíl 9.7.3.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 319 z 519

Zpět

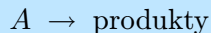
Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Rychlost reakce



byla při  $c_A = 1 \text{ mol/dm}^3$  rovna  $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ , při  $c_A = 0,5 \text{ mol/dm}^3$  byla  $0,005 \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Určete řád reakce a hodnotu rychlostní konstanty.

**Řešení:** Dosadíme do rovnic (9.59)

$$n = \frac{\ln 0,01/0,005}{\ln 1/0,5} = \frac{\ln 2}{\ln 2} = 1, \quad k = \frac{0,01}{1^1} = 0,01 \text{ min}^{-1}.$$

### 9.3.4. Metoda poločasů

Tato metoda se zpravidla používá pro reakce s jednou výchozí látkou. Vstupními údaji jsou poločasy reakce pro alespoň dvě různé počáteční koncentrace výchozí látky.

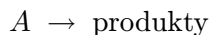
Jestliže poločas nezávisí na počáteční koncentraci, jedná se o reakci prvního řádu, viz rovnice (9.24). Jestliže závisí, použijeme vztah (9.54), který napíšeme pro dvě počáteční koncentrace  $(c_{A0})_1$  a  $(c_{A0})_2$ . Řešením této soustavy dvou rovnic pro dvě neznámé je

$$n = 1 - \frac{\ln \left[ (\tau_{1/2})_1 / (\tau_{1/2})_2 \right]}{\ln \left[ (c_{A0})_1 / (c_{A0})_2 \right]}, \quad (9.61)$$

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) (c_{A0})_1^{n-1} (\tau_{1/2})_1}. \quad (9.62)$$

### 9.3.5. Zobecněná integrální metoda

Pro reakci



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 320 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



máme tabulku naměřených hodnot  $\tau_i, c_{A,i}^{exp}, i = 1, 2, \dots, M$ . Integrovaný tvar kinetické rovnice pro tuto reakci je (viz rovnice (9.53))

$$c_A = c_{A0} [1 + (n-1)c_{A0}^{n-1}k\tau]^{\frac{1}{1-n}}.$$

Neznámé konstanty  $n$  a  $k$  určujeme metodou nejmenších čtverců, viz **III** podkapitola 21.2. Princip metody spočívá v nalezení minima funkce

$$S(n, k) = \sum_{i=1}^M \left( c_{A,i}^{exp} - c_{A,i}^{vyp} \right)^2 = \sum_{i=1}^M \left\{ c_{A,i}^{exp} - c_{A0} [1 + (n-1)c_{A0}^{n-1}k\tau]^{\frac{1}{1-n}} \right\}^2. \quad (9.63)$$

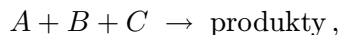
Podmínkou minima je nulovost prvních derivací. Řeší se proto soustava dvou rovnic pro dvě neznámé

$$\left( \frac{\partial S}{\partial n} \right)_k = 0, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial k} \right)_n = 0. \quad (9.64)$$

Metoda je vhodná při použití počítače. Pro „ruční“ výpočty je příliš pracná.

### 9.3.6. Ostwaldova izolační metoda

Výše uvedené metody nejsou příliš vhodné pro určování dílčích řádů reakcí. Ostwaldova izolační metoda je experimentální postup, jenž převádí úlohu určení dílčího řádu na úlohu určení celkového řádu reakce. Princip ukážeme na příkladu reakce



jejíž kinetická rovnice je, srovnej s rovnicí (9.57),

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \implies \frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - x)^\alpha (c_{B0} - x)^\beta (c_{C0} - x)^\gamma.$$

Zvolíme-li při kinetickém experimentu počáteční koncentrace takové, že bude platit  $c_{A0} \ll c_{B0}, c_{A0} \ll c_{C0}$ , bude  $c_{B0} - x \doteq c_{B0}$  a  $c_{C0} - x \doteq c_{C0}$  (srovnej s pasáží o

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 321 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

reakcích pseudoprvního řádu v **9.2.3**). Kinetická rovnice přejde na

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - x)^{\alpha} c_{B0} c_{C0} = k'(c_{A0} - x)^{\alpha}$$

a dílčí řád  $\alpha$  vzhledem k látce  $A$  určíme některou z předcházejících metod. Potom provedeme kinetický experiment s přebytkem látek  $A$  a  $C$  a z dat určíme  $\beta$ . Nakonec vezmeme látky  $A$  a  $B$  v přebytku a určíme  $\gamma$ .



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **322** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 9.4. Simultánní průběh chemických reakcí

O simultánních reakcích mluvíme tehdy, běží-li v systému více reakcí, které mají společnou alespoň jednu látku. V této podkapitole se soustředíme převážně na případy, kdy běží jen dvě reakce. Složitějšími simultánními reakcemi se zabýváme v podkapitole **9.5**. Dále budeme pro jednoduchost předpokládat, že dílčí řády reakcí jsou rovny stechiometrickým koeficientům, tj. že reakce jsou elementární (viz **9.5.1**).

*Symbolika* : Symbolem  $A \xrightarrow{k} B$  budeme značit, že rychlostní konstanta reakce je  $k$ .

### Příklad:

V systému současně běží reakce



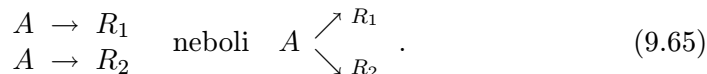
Jedná se o simultánní reakce?

**Řešení:** Nejedná. Reakce nemají žádnou společnou reagující látku. Mohou se proto studovat samostatně.

### 9.4.1. Typy simultánních reakcí

Simultánní reakce dělíme na :

- a) **Paralelní** nebo též **bočné** reakce. Výchozí látky reagují konkurenčními reakcemi na různé produkty. Nejjednodušším případem je rozklad jedné výchozí látky na dva produkty



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 323 z 519

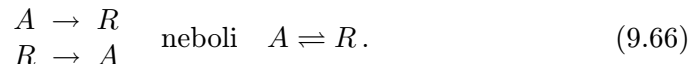
Zpět

Celá obrazovka

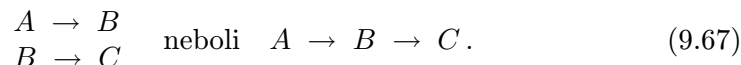
Zavřít

Konec

- b) **Vratné** nebo též **protisměrné** reakce. Tyto reakce běží v obou směrech. Nejjednodušším případem je



- c) **Následné** reakce. Z výchozích látek vznikají meziprodukty a z těch produkty reakce. Nejjednodušším případem je



- d) **Složitější** reakce. Jsou kombinacemi paralelních, vratných a následných reakcí. Například



je zároveň paralelní a následnou reakcí.

### 9.4.2. Rychlost přírůstku látky u simultánních reakcí

V podkapitole **9.1** byla definována rychlost úbytku a přírůstku látky pro jednu reakci. Reaguje-li látka  $A$  v  $n$  chemických reakcích, jejichž rychlosti jsou  $r_1, r_2, \dots, r_n$ , platí pro rychlost přírůstku látky  $A$  (rychlost úbytku látky je záporně vzatá rychlost přírůstku)

$$r_A = \frac{dc_A}{d\tau} = \sum_{i=1}^n \nu_{Ai} r_i, \quad (9.69)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **324** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

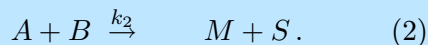
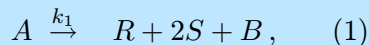
Zavřít

Konec

kde  $\nu_{Ai}$  je stechiometrický koeficient látky  $A$  v reakci  $i$ .

### Příklad:

V systému probíhají dvě simultánní reakce



Reakce (1) je prvního řádu. Reakce (2) je druhého řádu, prvního vzhledem k látce  $A$  i  $B$ . Napište vztahy pro rychlost přírůstku látky  $A$ ,  $B$  a  $S$ .

**Řešení:** Rychlost první reakce je  $r_1 = k_1 c_A$  a rychlost druhé reakce je  $r_2 = k_2 c_A c_B$ . Ze vztahu (9.69) dostaneme

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{d\tau} &= -r_1 - r_2 = -k_1 c_A - k_2 c_A c_B, \\ \frac{dc_B}{d\tau} &= r_1 - r_2 = k_1 c_A - k_2 c_A c_B, \\ \frac{dc_S}{d\tau} &= 2r_1 + r_2 = 2k_1 c_A + k_2 c_A c_B. \end{aligned}$$

### 9.4.3. Látková bilance u simultánních reakcí

V případě simultánních reakcí se rovnice látkové bilance (9.10) zobecňují na

$$c_A = c_{A0} + \sum_{i=1}^n \nu_{Ai} x_i, \quad (9.70)$$

kde  $\nu_{Ai}$  má stejný význam jako v rovnici (9.69) a  $1x_i$  je obdoba veličiny  $x$  v rovnici (9.10) pro  $i$ -tou reakci.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 325 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Uvažujme stejné reakce jako v předcházejícím příkladě:



Počáteční koncentrace látek  $A$  a  $B$  jsou  $c_{A0}$  a  $c_{B0}$ ; počáteční koncentrace ostatních látek jsou nulové. Napište pro všechny látky účastníci se reakcí rovnice látkové bilance.

### Řešení:

$$c_A = c_{A0} - x_1 - x_2,$$

$$c_B = c_{B0} + x_1 - x_2,$$

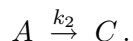
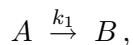
$$c_R = x_1,$$

$$c_S = 2x_1 + x_2,$$

$$c_M = x_2.$$

## 9.4.4. Paralelní reakce prvního řádu

Typ reakce:



Kinetické rovnice:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -(k_1 + k_2)c_A, \quad (9.71)$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A, \quad (9.72)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 326 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_A. \quad (9.73)$$

**Integrované tvary kinetických rovnic:**

$$c_A = c_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau], \quad (9.74)$$

$$c_B = c_{B0} + c_{A0} \frac{k_1}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\}, \quad (9.75)$$

$$c_C = c_{C0} + c_{A0} \frac{k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\}. \quad (9.76)$$

Z rovnic (9.75) a (9.76) plyne

$$\frac{c_B - c_{B0}}{c_C - c_{C0}} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (9.77)$$

Obvykle jsou koncentrace produktů  $B$  a  $C$  na počátku reakce nulové,  $c_{B0} = c_{C0} = 0$ , a rovnice se zjednoduší na

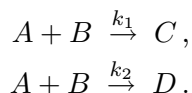
$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (9.78)$$

**Wegscheiderův princip:** Poměr koncentrací produktů bočních reakcí nezávisí na čase.

Tento princip platí, jsou-li bočné reakce stejného řádu a jsou-li výchozí koncentrace produktů nulové.

#### 9.4.5. Paralelní reakce druhého řádu

**Typ reakce:**



Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 327 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Kinetické rovnice:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{dc_B}{d\tau} = -(k_1 + k_2)c_Ac_B \implies \frac{dx}{d\tau} = (k_1 + k_2)(c_{A0} - x)(c_{B0} - x), \quad (9.79)$$

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_1c_Ac_B = k_1(c_{A0} - x)(c_{B0} - x), \quad (9.80)$$

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_2c_Ac_B = k_2(c_{A0} - x)(c_{B0} - x). \quad (9.81)$$

## Integrované tvary kinetických rovnic:

$$c_A = c_{A0} - x, \quad (9.82)$$

$$c_B = c_{B0} - x, \quad (9.83)$$

$$c_C = c_{C0} + \frac{k_1}{k_1 + k_2} x, \quad (9.84)$$

$$c_D = c_{D0} + \frac{k_2}{k_1 + k_2} x, \quad (9.85)$$

kde

$$x = c_{A0}c_{B0} \frac{z - 1}{z c_{A0} - c_{B0}} \quad \text{a} \quad z = \exp[(k_1 + k_2)(c_{A0} - c_{B0})\tau]. \quad (9.86)$$

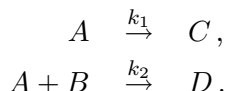
Z rovnice (9.86) můžeme explicitně vyjádřit čas

$$\tau = \frac{1}{(c_{A0} - c_{B0})(k_1 + k_2)} \ln \frac{c_{B0}c_A}{c_{A0}c_B} = \frac{1}{(c_{A0} - c_{B0})(k_1 + k_2)} \ln \frac{c_{B0}(c_{A0} - x)}{c_{A0}(c_{B0} - x)}. \quad (9.87)$$

Jestliže koncentrace produktů  $C$  a  $D$  jsou na počátku reakce nulové, je poměr jejich koncentrací v libovolném čase dán rovnicí (9.78) a platí Wegscheiderův princip.

## 9.4.6. Paralelní reakce prvního a druhého řádu

### Typ reakce:





## Kinetické rovnice:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A + k_2 c_A c_B, \quad (9.88)$$

$$-\frac{dc_B}{d\tau} = k_2 c_A c_B, \quad (9.89)$$

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_1 c_A, \quad (9.90)$$

$$\frac{dc_D}{d\tau} = k_2 c_A c_B. \quad (9.91)$$

Pomocí rovnic látkové bilance

$$c_A = c_{A0} - x - y, \quad c_B = c_{B0} - y, \quad c_C = c_{C0} + x, \quad c_D = c_{D0} + y, \quad (9.92)$$

můžeme přepsat kinetické rovnice (9.90) a (9.91) do tvaru

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1 (c_{A0} - x - y), \quad (9.93)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_2 (c_{A0} - x - y)(c_{B0} - y). \quad (9.94)$$

## Integrované tvary kinetických rovnic:

Z (9.93) a (9.94) plyne

$$y = c_{B0} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{k_2}{k_1} x \right) \right], \quad (9.95)$$

$$\tau = \frac{1}{k} \int_0^x \frac{dx}{c_{A0} - x - c_{B0} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{k_2}{k_1} x \right) \right]}. \quad (9.96)$$

Integrál nemá analytické řešení a při výpočtu koncentrací reagujících látek se musí řešit numericky, viz **MI** podkapitola 10.3.

### Poznámka:

Pro tento typ paralelních reakcí neplatí Wegscheiderův princip.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀

▶▶

◀

▶

Strana 329 z 519

Zpět

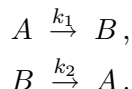
Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 9.4.7. Vratné reakce prvního řádu

Typ reakce:



Kinetické rovnice:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad \Longrightarrow \quad \frac{dx}{d\tau} = k_1 (c_{A0} - x) - k_2 (c_{B0} + x). \quad (9.97)$$

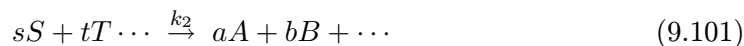
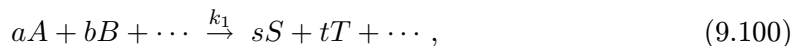
Integrované tvary kinetických rovnic:

$$x = \frac{k_1 c_{A0} - k_2 c_{B0}}{k_1 + k_2} [1 - \exp(-(k_1 + k_2)\tau)], \quad (9.98)$$

$$c_A = c_{A0} - x, \quad c_B = c_{B0} + x. \quad (9.99)$$

### 9.4.8. Vratné reakce a chemická rovnováha

Uvažujme vratnou reakci



Budeme předpokládat tak, jak bylo zmíněno na začátku této podkapitoly, že stechiometrické koeficienty jsou rovny dílčím řádům reakce, tj. že obě reakce jsou elementární, viz oddíl **9.5.1**. Rychlost přímé reakce (9.100) je  $r_1 = k_1 c_A^a c_B^b \dots$  a rychlost zpětné reakce (9.101) je  $r_2 = k_2 c_S^s c_T^t \dots$ . V čase  $\tau \rightarrow \infty$  dospěje reakce do stavu chemické rovnováhy a platí

$$r_1 = r_2 \quad \Longrightarrow \quad k_1 c_{A,rov}^a c_{B,rov}^b \dots = k_2 c_{S,rov}^s c_{T,rov}^t \dots, \quad [\text{rovnováha}], \quad (9.102)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 330 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $c_{i,rov}$  jsou koncentrace reagujících látek ve stavu chemické rovnováhy. Odtud plyne

$$\frac{c_{S,rov}^s c_{T,rov}^t \cdots}{c_{A,rov}^a c_{B,rov}^b \cdots} = \frac{k_1}{k_2} = K, \quad [\text{rovnováha}], \quad (9.103)$$

kde  $K$  je rovnovážná konstanta při volbě standardního stavu jednotkové koncentrace,  $c_{st} = 1 \text{ mol/dm}^3$ , a za předpokladu, že rovnovážná směs tvoří ideální roztok.

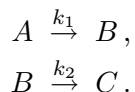
Chemická rovnováha je tedy výsledným stavem vratných reakcí. Jednosměrně probíhající reakce, jimiž jsme se převážně zabývali, jsou speciálními případy, kdy je rovnováha posunuta zcela ve prospěch produktů.

#### Poznámka:

Stechiometrické koeficienty jsou rovny dílčím řádům jen u elementárních reakcí, viz oddíl **9.5.1**. Kromě toho, rovnice (9.103) není termodynamicky konzistentní. V rovnici mají být aktivity, nikoliv koncentrace, viz rovnice (8.15). Aktivity jsou rovny koncentracím jen u ideálního roztoku.

### 9.4.9. Následné reakce prvního řádu

#### Typ reakce:



Budeme uvažovat případ, kdy počáteční koncentrace látek  $B$  a  $C$  jsou nulové.

#### Kinetické rovnice:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A, \quad (9.104)$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B. \quad (9.105)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 331 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Integrované tvary kinetických rovnic:

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 \tau}, \quad (9.106)$$

$$c_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A0} \left[ e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau} \right], \quad (9.107)$$

$$c_C = c_{A0} - c_A - c_B = c_{A0} \left( 1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} \right). \quad (9.108)$$

Látka  $B$  se nazývá meziproduktem reakce. Její koncentrace nejprve roste s časem, pak klesá (viz obr. 9.4). Maximální hodnoty  $c_{B,max}$  nabývá v čase  $\tau_{max}$ , kde

$$c_{B,max} = c_{A0} \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}, \quad \tau_{max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}. \quad (9.109)$$

Závislost koncentrací látek  $A$ ,  $B$  a  $C$  na čase je schematicky naznačena na obrázku 9.4. **Zvláštní případy:**

a) Obě rychlostní konstanty jsou stejné,  $k_1 = k_2 = k$ . Potom

$$c_A = c_{A0} e^{-k\tau}, \quad c_B = k c_{A0} \tau e^{-k\tau}. \quad (9.110)$$

b) První reakce je mnohem rychlejší než druhá,  $k_1 \gg k_2$ . Potom

$$c_A \approx 0, \quad c_B \approx c_{A0} e^{-k_2 \tau}, \quad c_C \approx c_{A0} - c_B. \quad (9.111)$$

c) Druhá reakce je mnohem rychlejší než první,  $k_1 \ll k_2$ . Potom

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 \tau}, \quad c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_2} \approx 0, \quad c_C \approx c_{A0} - c_A. \quad (9.112)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

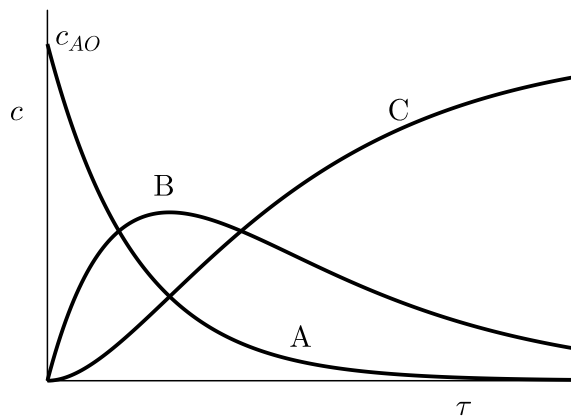
Strana 332 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Obr. 9.4: Závislost koncentrací reagujících látek na čase u následné reakce  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ .

## 9.5. Mechanizmy chemických reakcí

Nejjednodušší mechanizmy (viz **9.5.1**) byly popsány v podkapitole **9.4**. V této podkapitole se zabýváme některými složitějšími případy.

### 9.5.1. Elementární reakce, molekularita, mechanismus

Chemické reakce, tak jak je zapisujeme, nevystihují zpravidla skutečné průběhy dějů na molekulární úrovni, ale jen stechiometrické poměry mezi reagujícími látkami.

Reakce běžící na molekulární úrovni nazýváme **elementárními**. Počet molekul, jež se účastní elementární reakce nazýváme **molekularitou reakce**. Podle molekularity dělíme elementární reakce na

- a) **monomolekulární** - k reakci dochází rozpadem molekuly,
- b) **bimolekulární** - k reakci dochází při srážce dvou molekul,
- c) **trimolekulární** - k reakci dochází při srážce tří molekul.

Typickými monomolekulárními reakcemi jsou radioaktivní rozpady.

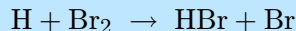
Většina elementárních reakcí je bimolekulární. Trimolekulární reakce jsou velmi vzácné. Vyšší než trimolekulární reakce nebyly pozorovány. Někteří autoři se domnívají, že v plynné fázi je většina zdánlivě trimolekulárních reakcí ve skutečnosti sledem bimolekulárních reakcí (viz **9.5.8**).

Není-li daná reakce elementární, pak probíhá jako sled elementárních reakcí. Tohoto sledu říkáme **mechanismus reakce**.

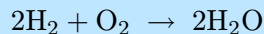
[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 334 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

### Příklad:

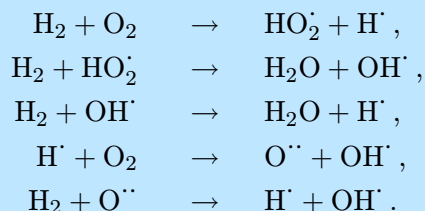
Reakce



je elementární. Je to reakce bimolekulární. Hoření vodíku



není elementární reakcí. Mechanismus je dán následujícím sledem elementárních reakcí



Všechny elementární reakce patří do skupiny jednoduchých reakcí. Zdaleka ne všechny jednoduché reakce jsou elementárními reakcemi. Řád elementární reakce je totožný s její molekuláritou, řády vzhledem ke složkám jsou rovny stechiometrickým koeficientům a nabývají hodnot 1, 2 nebo 3.

### 9.5.2. Kinetické rovnice pro elementární reakce

Pro elementární reakce má kinetická rovnice (9.8) následující tvar

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A^a c_B^b \dots, \quad (9.113)$$

kde  $a, b, \dots$  jsou stechiometrické koeficienty výchozích látek. Existuje šest základních typů elementárních reakcí. Jejich kinetické rovnice jsou uvedeny v následující tabulce.

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



Strana 335 z 519

[Zpět](#)

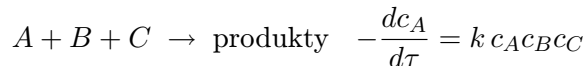
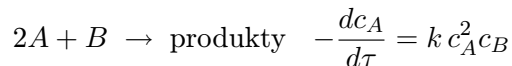
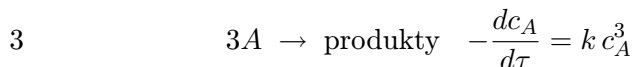
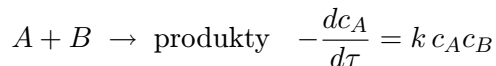
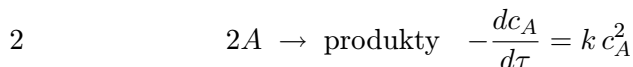
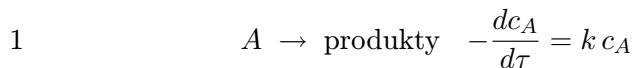
[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

Typy elementárních reakcí a jejich kinetické rovnice.

molekularita                      elementární reakce      kinetická rovnice



### 9.5.3. Řešení mechanismů

Sestavení mechanismu chemické reakce je složitou experimentální a teoretickou úlohou, jíž se zde nezabýváme. Sestavenému mechanismu (sledu elementárních reakcí) odpovídá příslušná soustava kinetických rovnic, tj. obyčejných diferenciálních rovnic prvního řádu. Neméně složitou úlohou je **řešení mechanismu**. Rozumíme tím nalezení integrálních tvarů soustavy (diferenciálních) kinetických rovnic popisujících mechanismus. Obvykle se požaduje řešení v analytickém tvaru, což není vždy možné. U složitějších mechanismů se musíme spokojit buď s numerickým řešením kinetických rovnic, nebo s jen *přibližným* analytickým řešením.

Další komplikací je skutečnost, že elementárních reakcí se jako meziprodukty často účastní radikály (budeme je značit  $A^\cdot$ ), „aktivované molekuly“ (budeme je značit  $A^*$ ), apod. Koncentrace těchto reaktivních složek chemických reakcí jsou zpravidla malé

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 336 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



a experimentálně obtížně dostupné nebo zcela nedostupné, stejně jako nejsou číselně známy hodnoty rychlostních konstant reakcí, v nichž vystupují. Není tudíž žádoucí, aby se tyto koncentrace vyskytovaly ve výsledných integrovaných tvarech kinetických rovnic.

Pro zjednodušení řešení mechanismů se zavádějí následující aproximace:

- princip řídicího děje,
- Bodensteinův princip ustáleného stavu,
- princip předrovnováhy.

#### 9.5.4. Řídicí děj

Ta ze simultánně probíhajících reakcí, jejíž rychlost má rozhodující vliv na rychlost přírůstku produktů, se nazývá řídicí reakcí nebo řídicím dějem. Řídicím dějem je zpravidla buď nejrychlejší, nebo nejpomalejší z probíhajících reakcí.

U paralelních reakcí je řídicím dějem reakce nejrychlejší. U následných reakcí je řídicím dějem reakce nejpomalejší.

##### **Příklad:**

Která z reakcí (9.68) je řídicím dějem?

[Titulní strana](#)
[Rozcestník](#)
[Obsah](#)
[◀◀](#)
[▶▶](#)
[◀](#)
[▶](#)
[Strana 337 z 519](#)
[Zpět](#)
[Celá obrazovka](#)
[Zavřít](#)
[Konec](#)

**Řešení:** Rychlostní konstantu reakce  $A \rightarrow R_1$  označíme  $k_1$ , rychlostní konstantu reakce  $A \rightarrow R_2$  označíme  $k_2$  a rychlostní konstantu reakce  $R_2 \rightarrow R_3$  označíme  $k_3$ . Budeme předpokládat, že hodnoty rychlostních konstant se řádově liší, neboť jinak by pojem řídicí děj neměl smysl.

Může nastat několik případů:

- $k_1 \gg k_2$  - řídicím dějem je reakce  $A \rightarrow R_1$  bez ohledu na hodnotu konstanty  $k_3$ .
- $k_1 \ll k_2$ , potom jestliže

$k_2 \ll k_3$  - řídicím dějem je reakce  $A \rightarrow R_2$ ,

$k_2 \gg k_3$  - řídicím dějem je reakce  $R_2 \rightarrow R_3$ .

### 9.5.5. Bodensteinův princip ustáleného stavu

Kromě krátkého počátečního a konečného stádia reakce se koncentrace radikálů, aktivovaných molekul a jiných reaktivních složek elementárních reakcí se relativně málo mění s časem, tj. rychlost vzniku těchto species je téměř rovna rychlosti jejich zániku. Postulujeme-li, že koncentrace těchto složek se s časem nemění, dostaneme

$$\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = 0. \quad (9.114)$$

Tento předpoklad se nazývá Bodensteinovým principem nebo též principem ustáleného stavu. Princip neplatí zcela přesně, je však často velmi dobrou aproximací.

### 9.5.6. Lindemannův mechanismus reakcí prvního řádu

Některé reakce typu  $A \rightarrow B$  neprobíhají ani jako reakce monomolekulární, ani jako bimolekulární, kdy molekula reaguje při srážce s jinou molekulou. Lindemann navrhl

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 338 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

následující mechanismus těchto reakcí:



kde  $A^*$  je **aktivovaná molekula**, molekula obdařená značně vyšší energií, než její družky.

Rychlost vzniku produktu je podle (9.117)

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_3 c_{A^*}. \quad (9.118)$$

Koncentrace aktivovaných molekul se určí podle Bodensteinova principu

$$\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = k_1 c_A^2 - k_2 c_{A^*} c_A - k_3 c_{A^*} = 0 \implies c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_3 + k_2 c_A}. \quad (9.119)$$

Dosazením koncentrace aktivovaných molekul z (9.119) do (9.118) dostaneme výslednou kinetickou rovnici

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_1 k_3 c_A^2}{k_3 + k_2 c_A}. \quad (9.120)$$

Z tvaru kinetické rovnice je zřejmé, že reakce  $A \rightarrow B$  není jednoduchou reakcí, viz oddíl 9.1.3. Při malých koncentracích látky  $A$ , kdy  $k_2 c_A \ll k_3$ , přechází (9.120) na rovnici pro druhý řád

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A^2,$$

při velkých koncentracích nebo velkých hodnotách  $k_2$ , kdy  $k_2 c_A \gg k_3$ , přechází (9.120) na rovnici pro první řád

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 339 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

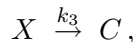
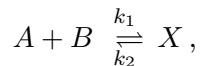
Konec

### 9.5.7. Princip předrovnováhy

Uvažujme reakci



a její mechanismus sledem reakcí



kde  $X$  je nestálý meziprodukt reakce. Rychlost přírůstku látky  $C$  je určena kinetickou rovnicí

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_3 c_X, \quad (9.121)$$

kde  $c_X$  je koncentrace nestálého meziproduktu. Ta nebývá experimentálně dostupná. Je-li rychlost rozpadu  $X$  na produkt  $C$  mnohem menší než rychlost vzniku  $X$  a jeho rozpadu na výchozí látky  $A$  a  $B$ , tedy je-li  $k_3 \ll k_2$  a zároveň  $k_3 \ll k_1$ , můžeme koncentraci  $c_X$  aproximovat pomocí vztahu

$$K = \frac{c_X}{c_A c_B}, \quad (9.122)$$

kde  $K$  je rovnovážná konstanta vzniku meziproduktu. Tento vztah je matematickým vyjádřením předpokladu předrovnováhy. Spojením rovnic (9.121) a (9.122) dostaneme

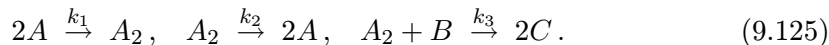
$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_3 K c_A c_B. \quad (9.123)$$

### 9.5.8. Mechanismus některých reakcí třetího řádu

Kdyby byla reakce třetího řádu (druhého vzhledem k  $A$  a prvního vzhledem k  $B$ )



reakcí trimolekulární (viz **9.5.1**), vyžadovalo by to, aby se do kontaktu dostaly dvě molekuly látky  $A$  a jedna molekula látky  $B$ . Srážka tří molekul je však vzácnou událostí. Byl navržen mechanismus vysvětlující některé reakce typu (**9.124**) jako sled bimolekulárních reakcí



Rychlost přírůstku produktu je

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_3 c_{A_2} c_B. \quad (9.126)$$

Za předpokladu, že pro meziprodukt  $A_2$  platí princip předrovnováhy (viz předchozí oddíl), je jeho koncentrace dána vztahem

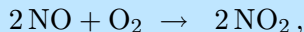
$$\frac{c_{A_2}}{c_A^2} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (9.127)$$

Dosadíme-li ve vztahu (**9.126**) za  $c_{A_2}$  z (**9.127**), dostaneme

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_3 K c_A^2 c_B. \quad (9.128)$$

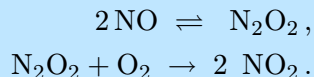
### Příklad:

Výše uvedeným mechanismem se vysvětluje oxidace oxidu dusnatého na oxid dusičitý



která je reakcí třetího řádu. Napište mechanismus reakce, zjistěte, která látka je meziproduktem, a co musí platit o rychlostních konstantách dílčích reakcí, abychom mohli koncentraci meziproduktu počítat ze vztahu (**9.127**).

**Řešení:** Mechanismus oxidace je



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **341** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Meziproduktem je dimer oxidu dusnatého  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Vztah (9.127) je založen na předpokladu předrovnováhy, viz předcházející oddíl. V našem případě se předpokládá, že dimerizace oxidu dusnatého rychle dospěje do stavu termodynamické rovnováhy a oxidace dimeru na oxid dusičitý je relativně pomalá, tj.  $k_3 \ll k_1$  a  $k_3 \ll k_2$ .

### 9.5.9. Řetězové reakce

Řetězové reakce jsou složité následné reakce, pro něž je typický cyklický zánik a obnova reaktivních meziproduktů, nejčastěji radikálů. Rozlišujeme tři stadia řetězové reakce:

- a) **Iniciace** neboli vznik reaktivních meziproduktů. Dochází k ní zahřátím (termická iniciace) nebo ozářením (fotoiniciace) výchozích látek.
- b) **Propagace**. Je to cyklicky probíhající reakce nebo sled reakcí (cyklus). Rozlišujeme
  - **reakce s nerozvětveným řetězcem**, kdy v průběhu cyklu vznikne stejný počet reaktivních meziproduktů jako zanikne,
  - **reakce s rozvětveným řetězcem**, kdy v průběhu cyklu vznikne více reaktivních meziproduktů než zanikne.
- c) **Terminace** neboli ukončení reakce. Dochází při ní k zániku reaktivních meziproduktů buď jejich vzájemnou reakcí, nebo jejich adsorpcí na stěnách nádoby.

**Kinetická délka řetězce** je počet cyklů ve stádiu propagace, vyvolaných jedním reaktivním meziproduktem.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 342 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

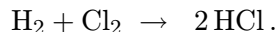
Konec

### Poznámka:

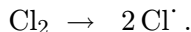
U reakcí s rozvětveným řetězcem, se reakce ve stadiu propagace neustále urychluje. Pokud není terminace dostatečně rychlá, končívají takové reakce výbuchem. Příkladem explozivní reakce tohoto typu je  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ .

Odlišným typem exploze je termický výbuch, kde teplo uvolněné exotermní reakcí zvyšuje teplotu a tím i rychlost reakce.

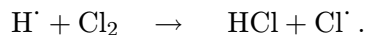
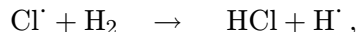
Příkladem řetězové reakce s nerozvětveným řetězcem je hoření vodíku v chlóru za vzniku chlorovodíku



Reakce je iniciována termicky

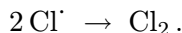


(K analogické disociaci molekuly vodíku nedochází; je energeticky podstatně náročnější.) Jeden cyklus propagace je tvořen dvěma reakcemi



Počet těchto cyklů neboli kinetická délka řetězce je  $\sim 10^6$ . Jeden radikál chlóru vyrobí miliony molekul chlorovodíku!

Terminací je reakce



## 9.5.10. Radikálové polymerace

Radikálová polymerace je speciálním případem řetězové reakce, kdy molekula monomeru  $M$  reaguje s radikálem polymeru  $M_n^\cdot$ , jehož řetězec neustále narůstá. Ve stádiu propagace běží reakce



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



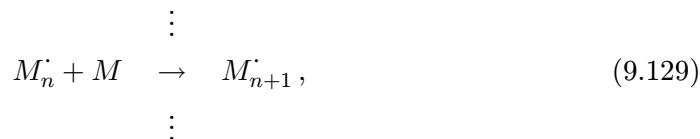
Strana 343 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 344 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 9.5.11. Fotochemické reakce

Fotochemické reakce jsou reakce iniciované elektromagnetickým zářením. Patří mezi ně fotosyntéza, reakce způsobující hnědnutí pokožky při opalování, fotografické procesy, řada organických syntéz.

#### Energie fotonu $\epsilon$

Platí pro ní Planckův vztah

$$\epsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu}, \quad (9.130)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  rychlost světla,  $\nu$  frekvence,  $\lambda$  vlnová délka a  $\tilde{\nu}$  vlnčet záření.

#### Příklad:

Do systému bylo přiváděno světlo o vlnové délce  $\lambda = 299,3$  nm. Systém absorboval 10 J energie. Kolik fotonů bylo absorbováno?

**Řešení:** Energie jednoho fotonu byla

$$\epsilon = hc/\lambda = 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,993 \cdot 10^8 / (299,3 \cdot 10^{-9}) = 6,626 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

Počet absorbovaných fotonů byl

$$N = \frac{10}{\epsilon} = \frac{10}{6,626 \cdot 10^{-19}} = 1,509 \cdot 10^{19} \text{ fotonů}.$$



## Kvantový výtěžek reakce

Je definován vztahem

$$\phi = \frac{\text{počet zreagovaných molekul}}{\text{počet absorbovaných fotonů}} . \quad (9.131)$$

U jednoduchých reakcí je kvantový výtěžek v intervalu  $\phi \in \langle 0; 1 \rangle$ . U řetězových reakcí, kdy foton inicioval vznik radikálu, však může být  $\phi > 1$ .

## Rychlost fotochemické reakce

Rychlost reakce typu



je

$$\frac{dc_B}{d\tau} = kI_{abs} , \quad (9.133)$$

kde  $I_{abs}$  je energie absorbovaná za časovou jednotku v jednotkovém objemu.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 345 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 9.6. Závislost rychlosti chemické reakce na teplotě

Reakční rychlost závisí na teplotě prostřednictvím rychlostní konstanty. U jednoduché reakce roste s teplotou jak rychlostní konstanta, tak rychlost reakce. Rychlost paralelních a následných reakcí také roste s teplotou. U reakcí probíhajících složitějšími mechanismy může rychlost s teplotou klesat.

### Příklad:

Kdy rychlost tvorby produktu probíhající podle Lindemanova mechanismu (viz **9.5.6**) klesá s rostoucí teplotou?

**Řešení:** Rychlost je dána kinetickou rovnicí (**9.120**)

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \frac{k_1 k_3}{k_3 + k_2 c_A} c_A^2.$$

Při zvýšení teploty vzrostou všechny tři rychlostní konstanty  $k_1, k_2, k_3$ . Celková rychlost však klesne, vzroste-li jmenovatel v kinetické rovnici více než čítec.

### 9.6.1. Van't Hoffovo pravidlo

Při zvýšení teploty o  $10^0\text{C}$  se zvýší rychlost chemické reakce 1,5 až 3 krát.

Toto kvalitativní pravidlo dovoluje často odlišit chemické reakce od fyzikálních procesů a od biochemických reakcí, probíhajících v živých organizmech. Řídí-li se reakční rychlost Van't Hoffovým pravidlem, jde s vysokou pravděpodobností o chemickou reakci. Vzroste-li rychlost podstatně méně, má studovaný děj pravděpodobně fyzikální podstatu. Může to být například difuze nebo adsorpce plynu na pevném povrchu. Typickými fyzikálními ději jsou radioaktivní rozpady, kdy rychlost nezávisí na teplotě vůbec. Může však též jít o chemickou reakci se složitějším mechanismem (viz příklad v předcházejícím oddíle). Přestane-li reakce při zvýšení teploty nad určitou mez probíhat, jde s vysokou pravděpodobností o reakci zprostředkovanou živými organismy, hynoucími za vyšších teplot. Typickým příkladem je kvašení.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 346 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 9.6.2. Arrheniova rovnice

Pro závislost rychlostní konstanty na teplotě navrhl Arrhenius vztah

$$k = Ae^{-E^*/(RT)}, \quad (9.134)$$

kde  $A$  a  $E^*$  jsou konstanty nezávislé na teplotě. Konstanta  $A$  se nazývá **předexponenciální faktor**, konstanta  $E^*$  je **aktivační energie**. Konstanta  $A$  je vždy kladná, aktivační energie je kladná u jednoduchých reakcí (rychlostní konstanta roste s teplotou). U radioaktivních rozpadů je  $E^* = 0$ , neboť u nich nezávisí rychlostní konstanta na teplotě, viz **9.6.1**.

Známe-li hodnotu rychlostní konstanty při dvou teplotách, můžeme  $A$  a  $E^*$  určit z rovnic

$$E^* = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)}, \quad A = k(T_1) e^{E^*/(RT_1)}. \quad (9.135)$$

### Poznámka:

Známe-li hodnoty rychlostní konstanty při více teplotách, určíme  $A$  a  $E^*$  metodou nejmenších čtverců. Tento postup je spolehlivější než použití (9.135).

U vratných reakcí je rozdíl aktivační energie přímé reakce  $\vec{E}^*$  a zpětné reakce  $\overleftarrow{E}^*$  roven reakční vnitřní energii

$$\Delta U_r = \vec{E}^* - \overleftarrow{E}^*. \quad (9.136)$$

### Příklad:

Pro rozklad acetonu



jsou známy hodnoty předexponenciálního faktoru  $A = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  a aktivační energie  $E^* = 286,6 \text{ kJ/mol}$ . Vypočítejte rychlostní konstantu této reakce při teplotě  $T = 850 \text{ K}$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 347 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Dosazením do vztahu (9.134) dostaneme

$$k = 1,5 \cdot 10^{15} e^{-286600/(8,314 \cdot 850)} = 3,657 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

### 9.6.3. Srážková teorie

Srážková teorie byla navržena pro výpočet rychlostí reakcí v plynné fázi. Reagující molekuly jsou v ní modelovány tuhými koulemi, viz oddíl 10.5.3. Ve srážkové teorii se předpokládá, že rychlost reakce je rovna počtu srážek mezi molekulami za jednotku času násobenému pravděpodobností, že při srážce dojde k reakci. Lze odvodit, že počet srážek ke přímo úměrný koncentracím reagujících látek a odmocnině z teploty. Pravděpodobnost, že k reakci dojde se aproximuje členem  $\exp[-E^*/(RT)]$ , kde  $E^*$  je nejmenší hodnota energie postačující k uskutečnění reakce.

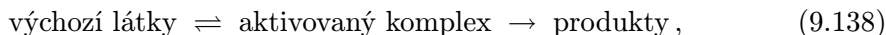
Pro závislost rychlostní konstanty na teplotě plyne ze srážkové teorie vztah

$$k = A\sqrt{T}e^{-B/T}, \quad (9.137)$$

kde  $A$  a  $B$  jsou konstanty.

### 9.6.4. Teorie absolutních reakčních rychlostí

Teorie absolutních reakčních rychlostí (jako synonyma se používají názvy teorie aktivovaného komplexu a teorie přechodového stavu) je pokusem o teoretické modelování elementární reakce. Předpokládá, že molekuly výchozích látek se k sobě přiblíží a vytvoří nestabilní útvar, nazvaný **aktivovaný komplex**. Tento komplex se může buď rozpadnout zpět na výchozí látky, nebo přejít na produkty reakce. V modelu se předpokládá, že aktivovaný komplex je ve stavu předrovnováhy s výchozími látkami, viz oddíl 9.5.7. Model můžeme symbolicky popsat sledem „reakcí“



Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 348 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

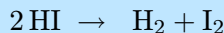
Pro závislost rychlostní konstanty reakce (9.138) na teplotě pak platí

$$k = c_{st}^{n-1} \frac{RT}{N_A h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}, \quad (9.139)$$

kde  $c_{st} = 1 \text{ mol/dm}^3$  je standardní koncentrace,  $n$  řád reakce,  $N_A$  Avogadrova konstanta a  $h$  Planckova konstanta. Aktivační entalpie  $\Delta H^\ddagger$  a aktivační entropie  $\Delta S^\ddagger$  jsou reakční entalpií a reakční entropií hypotetické chemické reakce výchozí látky  $\rightleftharpoons$  aktivovaný komplex. V prvním přiblížení se považují za nezávislé na teplotě.

### Příklad:

Reakce



byla studována při dvou teplotách. Při  $T_1 = 556 \text{ K}$  byla rychlostní konstanta  $k_1 = 3,517 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a při  $T_2 = 781 \text{ K}$  byla  $k_2 = 3,954 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Vypočtěte hodnoty  $\Delta H^\ddagger$  a  $\Delta S^\ddagger$ .

**Řešení:** Logaritmujeme rovnici (9.139) a dosadíme za  $T_i, k_i$

$$\begin{aligned} \ln k_1 &= \ln \left( \frac{RT_1 c_{st}}{N_A h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_1}, \\ \ln k_2 &= \ln \left( \frac{RT_2 c_{st}}{N_A h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT_2}. \end{aligned}$$

Řešením této soustavy dvou rovnic pro dvě neznámé je

$$\Delta H^\ddagger = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_1 k_2}{T_2 k_1} = 8,314 \frac{556 \cdot 781}{781 - 556} \ln \frac{556 \cdot 3,954 \cdot 10^{-2}}{781 \cdot 3,517 \cdot 10^{-7}} = 181\,160 \text{ J/mol},$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 349 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

$$\begin{aligned}\Delta S^\# &= \frac{\Delta H^\#}{T_1} + R \ln \frac{k_1 N_A h}{R T_1 c_{st}} = \\ &= \frac{181\,160}{556} + 8,314 \ln \frac{3,517 \cdot 10^{-7} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}}{8,314 \cdot 556 \cdot 1} = \\ &= -47,814 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

### 9.6.5. Obecný vztah pro závislost rychlostní konstanty na teplotě

Závislost rychlostní konstanty na teplotě můžeme psát ve tvaru

$$k = a T^b e^{-c/T}. \quad (9.140)$$

Vztahy probrané v předcházejících oddílech jsou jejími speciálními případy. Pro  $b = 0$  dostáváme Arrheniovu rovnici (9.134), kde  $a = A$  a  $c = E^*/R$ . Pro  $b = 1/2$  dostaneme vztah (9.137) ze srážkové teorie, kde  $a = A$  a  $c = B$ . Pro  $b = 1$  dostáváme vztah (9.139) z teorie absolutních rychlostí, kde  $a = c_{st}^{n-1} \frac{R}{N_A h} \exp(\Delta S^\# / R)$  a  $c = \Delta H^\# / R$ .

V praxi se nejčastěji používá Arrheniova rovnice. Obecnější vztah (9.140) s nastavitelnými hodnotami konstant  $a, b, c$  se používá v případě širokého teplotního rozsahu a u komplikovaných reakcí. Vztah ze srážkové teorie se používá zřídka. Vztah plynoucí z teorie absolutních rychlostí nachází uplatnění především v teoretické chemické kinetice.

#### Poznámka:

Jestliže žádný z těchto vztahů není schopen dobře popsat experimentální závislost rychlostní konstanty na teplotě, pak buď nejde o chemickou reakci, nebo je mechanismus reakce složitější, nebo jsou experimentální data špatná.

## 9.7. Chemické reaktory

Chemický reaktor je zařízení, nejčastěji průmyslové, ve kterém probíhá chemická reakce.

### 9.7.1. Typy reaktorů

Podle způsobu transportu reagujících látek dělíme reaktory na:

- a) **vsádkové** - do reaktoru o pevném objemu (autoklávu, kádinky) se vpraví výchozí látky a po ukončení reakce se z něj odeberou produkty;
- b) **průtočné** - do reaktoru kontinuálně vstupují výchozí látky a vystupují z něj produkty (přesněji směs produktů a výchozích látek); průtočné reaktory se dále dělí na
  - **reaktory s pístovým tokem** - reagující látky proudí laminárně, koncentrace produktů se mění s polohou (na vstupu je nulová, na výstupu nejvyšší);
  - **reaktory dokonale promíchávané** - koncentrace reagujících látek je ve všech místech stejná.

Podle termodynamických podmínek, za kterých se realizuje reakce dělíme reaktory na:

- **izotermní**,
- **adiabatické**,
- **polytropické**.

### 9.7.2. Vsádkový reaktor

U vsádkového reaktoru nás zajímají vztahy mezi objemem reaktoru  $V$ , látkovým množstvím vyrobeného produktu  $n_P$  a dobou reakce  $\tau$ . Podíl látkového množství a

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[◀◀](#)[▶▶](#)[◀](#)[▶](#)[Strana 351 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

objemu je koncentrace,  $c_P = n_P/V$ . Vztahy mezi koncentracemi reagujících látek a časem - integrované tvary kinetických rovnic - byly probrány v oddílech **9.2**, **9.4** a **9.5**.

### Příklad:

Ve vsádkovém reaktoru běží reakce prvního řádu  $A \xrightarrow{k} P$ , kde  $k = 0,1 \text{ hod}^{-1}$ . Počáteční koncentrace výchozí látky je  $c_{A0} = 2,6 \text{ mol/dm}^3$ . Reakce se ukončí, když klesne koncentrace látky  $A$  na  $c_A = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Má se vyrobit  $n_P = 250 \text{ mol}$  produktu. Jaký musí být objem reaktoru a jak dlouho poběží reakce?

### Řešení:

$$c_P = c_{A0} - c_A = 2,5 \text{ mol/dm}^3 \implies V = n_P/c_P = 250/2,5 = 100 \text{ dm}^3.$$

Dobu reakce vypočteme z rovnice (9.22)

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{0,1} \ln \frac{2,6}{0,1} = 32,58 \text{ hod.}$$

## 9.7.3. Průtočný reaktor

Proudí-li reagující směs reaktorem konstantním průtokem (objemovou rychlostí), platí

$$\frac{dV}{d\tau} = F, \quad (9.141)$$

kde  $F$  je **nástřik**, což je objem výchozích látek, vstupujících do reaktoru za jednotku času. Integrací tohoto vztahu dostaneme

$$\tau_z = \frac{V_r}{F}, \quad (9.142)$$

kde  $\tau_z$  je **doba zdržení**, čas, za který projde reagující směs reaktorem a  $V_r$  je objem reaktoru.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **352** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



### Poznámka:

Vztah (9.142) a vztahy z něj plynoucí neplatí, mění-li se v průběhu reakce celkové látkové množství.

### Příklad:

Do cihlářské pece vjíždějí za hodinu dva vozíky naložené nevypálenými cihlami a vyjíždějí dva vozíky s vypálenými cihlami. Do pece se celkem vejde sto vozíků. Jaká je doba zdržení vozíku v peci?

**Řešení:** Proces lze modelovat průtočným reaktorem s pístovým tokem. „Nástřik“ je  $F = 2$  vozík/hod a „objem“ je  $V = 100$  vozík. Použijeme vztah (9.142)

$$\tau_z = \frac{100}{2} = 50 \text{ hod}.$$

Z definice reakční rychlosti (9.4) obecné reakce (9.1) a ze vztahu (9.141) plyne

$$\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dV} = \frac{r}{F}. \quad (9.143)$$

Odtud dostaneme pro objem reaktoru vztah

$$V_r = \frac{1}{\nu_i} F \int_{c_{i0}}^{c_i} \frac{dc_i}{r}, \quad (9.144)$$

kde  $c_i$  v horní mezi integrálu je koncentrace zvolené složky  $i$  na výstupu z reaktoru.

### Příklad:

Odvoďte vztah pro objem reaktoru, v němž probíhá reakce prvního řádu  $A \xrightarrow{k} P$ .

**Řešení:** Rychlost reakce prvního řádu je  $r = kc_A$ . Dosadíme ji do (9.144) a integrujeme

$$V_r = \frac{1}{-1} F \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{kc_A} = \frac{F}{k} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 353 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

U dokonale míchaného reaktoru jsou koncentrace reagujících složek a rychlost reakce konstantní. Rovnice (9.144) se zjednodušuje na

$$V_r = \frac{1}{\nu_i} \frac{F}{r} (c_i - c_{i0}). \quad (9.145)$$

### Poznámka:

Dokonale míchaný průtočný reaktor lze využít jako zdroj přímých experimentálních dat o reakčních rychlostech. Rychlost se vypočte z (9.145), známe-li objem reaktoru, nástřík, počáteční a aktuální složení. Srovnej s poznámkou v 9.3.3.

### Příklad:

Probíhá reakce prvního řádu  $A \xrightarrow{k} P$ , kde  $k = 0,1 \text{ hod}^{-1}$ . Počáteční koncentrace výchozí látky je  $c_{A0} = 2,6 \text{ mol/dm}^3$ , konečná koncentrace je  $c_A = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Má se vyrobit  $n_p = 250 \text{ mol}$  produktu za 32,57 hod. Porovnejte objem průtočného reaktoru s pístovým tokem, průtočného dokonale míchaného reaktoru a objem vsádkového reaktoru potřebný na výrobu uvedeného množství produktu.

**Řešení:** Pro vsádkový reaktor je zadání stejné jako v příkladě v 9.7.2. Objem vsádkového reaktoru je  $100 \text{ dm}^3$ .

U průtočných reaktorů nejprve vypočteme nástřík. Z látkové bilance plyne

$$F = \frac{1}{\tau} \frac{n_p}{c_{A0} - c_A} = \frac{1}{32,57} \frac{250}{2,6 - 0,1} = 3,07 \text{ dm}^3/\text{hod}.$$

Objem dokonale míchaného reaktoru vypočteme z (9.145)

$$V_r = \frac{1}{\nu_A} \frac{F}{k c_A} (c_A - c_{A0}) = \frac{1}{-1} \frac{3,07}{0,1 \cdot 0,1} (0,1 - 2,6) = 767,5 \text{ dm}^3.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 354 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Objem reaktoru s pístovým tokem určíme z (9.144)

$$V_r = \frac{F}{k} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{3,07}{0,1} \ln \frac{2,6}{0,1} = 100 \text{ dm}^3 .$$

Objem vsádkového reaktoru a průtočného reaktoru s pístovým tokem jsou stejné, objem dokonale míchaného reaktoru je více než sedminásobný.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)

Strana 355 z 519

[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 9.8. Katalýza

### 9.8.1. Základní pojmy

**Katalyzátor** je látka, jejíž přítomnost mění mechanismus a tím rychlost reakce. Reakci se nespotřebovává, vystupuje z ní v nezměněné formě, tj. ve stejném skupenském stavu, u pevných katalyzátorů ve stejné krystalové modifikaci. Katalyzátor nemění složení rovnovážné směsi.

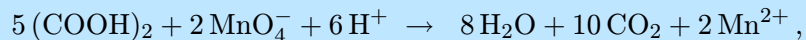
**Poznámka:**

Poslední tvrzení není zcela pravdivé. Katalyzátor ve větším množství může jednak působit jako inertní látka (viz **8.5.4**), jednak mění jeho přítomnost aktivity reagujících složek.

**Autokatalýza** je děj, při kterém produkty reakce katalyzují její průběh.

**Příklad:**

Příkladem autokatalýzy je oxidace kyseliny šťavelové manganistanovými ionty v kyselém prostředí



jež je katalyzovaná manganatými ionty. Reakce začíná probíhat velmi pomalu. Jakmile vznikne určité množství iontů  $\text{Mn}^{2+}$ , reakce se mnohonásobně zrychlí.

Katalýza se dělí na **homogenní**, kdy katalyzátor je ve stejné fázi (plynné nebo kapalné) jako reaktanty (látky, účastníci se reakce) a **heterogenní**, kdy katalyzátor je zpravidla v pevné fázi a reaktanty jsou buď plynné nebo kapalné. Speciálním případem je **enzymová katalýza** - katalyzátorem je enzym, (makromolekulární) bílkovina, jejíž rozměry jsou 10 až 100 nm.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **356** z **519**

Zpět

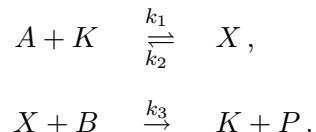
Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 9.8.2. Homogenní katalýza

Reakce  $A + B \rightarrow P$  probíhá v přítomnosti katalyzátoru  $K$  tímto mechanismem



Látka  $X$  je meziprodukt, pro nějž platí Bodensteinův princip (viz **9.5.5**)

$$\frac{dc_X}{d\tau} = k_1 c_A c_K - k_2 c_X - k_3 c_X c_B = 0 \implies c_X = \frac{k_1}{k_2 + k_3 c_B} c_A c_K.$$

Pro rychlost tvorby produktu  $P$  pak platí kinetická rovnice

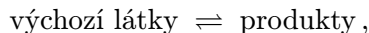
$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_3 c_X c_B = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3 c_B} c_A c_K c_B, \quad (9.146)$$

z níž plyne, že rychlost reakce je přímo úměrná koncentraci katalyzátoru.

Zvláštním případem homogenní katalýzy je **acidobazická katalýza**, kdy reakce ve vodných roztocích jsou katalyzovány ionty  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{OH}^-$ .

### 9.8.3. Heterogenní katalýza

Vratnou reakci



při níž jsou reagující látky v plynné nebo v kapalně fázi a katalyzátor ve fázi pevné, lze rozdělit na pět následných dějů:

1. Transport výchozích látek k povrchu katalyzátoru.
2. Adsorpce výchozích látek na povrchu katalyzátoru.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 357 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

3. Chemická reakce na povrchu katalyzátoru.
4. Desorpce produktů z povrchu katalyzátoru.
5. Transport produktů od povrchu katalyzátoru.

Popis celého procesu se zjednodušuje tím, že se píše kinetická rovnice jen pro řídicí děj a ostatní děje se považují za rovnovážné. U následných procesů je řídicím dějem děj nejpomalejší (viz **9.5.4**). Bývá jím obvykle chemická reakce.

### Transport reaktantů

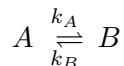
Výchozí látky jsou k povrchu a produkty od povrchu transportovány **difuzí**, viz **10.4**. Je-li difuze rychlejší než adsorpce (desorpce) a chemická reakce, není řídicím dějem. Je-li difuze pomalá, lze transport urychlit mícháním.

### Adsorpce a desorpce

Tyto procesy se považují za rovnovážné a probíráme je v podkapitole **13.2**.

### Chemická reakce

Rychlost nejjednodušší reakce na povrchu katalyzátoru



je dána kinetickou rovnicí

$$-\frac{d\theta_A}{d\tau} = k_A\theta_A - k_B\theta_B, \quad (9.147)$$

kde  $\theta_i$  je povrchová koncentrace látky  $i$ . Povrchové koncentrace lze určit například z Langmuirovy adsorpční izoterm, viz rovnice (**13.37**).

#### Poznámka:

Kinetické rovnice pro reakce na povrchu pevné fáze se liší od běžných kinetických rovnic jen tím, že místo koncentrací v nich píšeme povrchové koncentrace, látková množství, vztažená na jednotku plochy.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **358** z **519**

Zpět

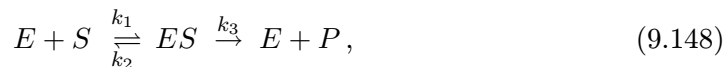
Celá obrazovka

Zavřít

Konec

#### 9.8.4. Enzymová katalýza

**Michaelisův-Mentenův mechanismus** - modeluje reakci výchozí látky (substrátu)  $S$  na produkt  $P$  za katalytického účinku enzymu  $E$  takto



kde  $ES$  je komplex enzymu se substrátem. Předpokládá se, že koncentrace komplexu enzym-substrát,  $ES$ , se nemění s časem (princip ustáleného stavu, viz **9.5.5**), tj. že platí

$$\frac{dc_{ES}}{d\tau} = k_1 c_E c_S - k_2 c_{ES} - k_3 c_{ES} = 0.$$

Odtud dostaneme

$$c_{ES} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} c_E c_S.$$

Kinetická rovnice pro přírůstek produktu je

$$\frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} c_E c_S = \frac{k_3 c_{E0} c_S}{K_M + c_S}, \quad (9.149)$$

kde  $c_{E0} = c_E + c_{ES}$  je počáteční koncentrace enzymu a  $K_M = \frac{k_3 + k_2}{k_1}$  je **Michaelisova konstanta**.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **359** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Kapitola 10

# Transportní děje

V této kapitole se zabýváme tepelnou vodivostí, viskozitou a difuzí. Tyto jevy si jsou příbuzné; při každém dochází k přenosu určité fyzikální veličiny v systému. Při difuzi dochází k transportu hmoty z jedné části systému do druhé; viskozita souvisí s přenosem hybnosti molekul v proudícím plynu nebo kapalině; tepelná vodivost je formou přenosu tepelné energie molekul.

*G.R.Kirchhoff*

*(1824-1887)*



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 360 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



## 10.1. Základní pojmy

### 10.1.1. Pojem transportního děje

V systému, který není ve stavu termodynamické rovnováhy, probíhají při neměnných vnějších podmínkách samovolné procesy, vedoucí nakonec k ustavení rovnováhy (viz **1.4.1**, **1.4.2** a **1.4.4**). **Transportní (přenosový) děj** je proces, při němž se mění hodnota sledované veličiny v určitém místě systému s časem. Sledovanou veličinou může být látkové množství, energie nebo hybnost.

#### Příklad:

Mějme kovovou tyč, jejíž jeden konec má počáteční teplotu 1000 K a druhý 300 K. Tyč není v tepelné rovnováze – její teplota je v různých místech různá. Systém bude přecházet do stavu rovnováhy. Přitom se bude v každém místě měnit teplota s časem. Při vyrovnávání teplot bude docházet k transportu energie z míst o vyšší teplotě do míst o nižší teplotě.

#### Poznámka:

Za transportní děje se nepovažují takové, při kterých se urychluje přechod do rovnováhy vynuceně, například mícháním.

### 10.1.2. Tok a hnací síla

**Tok**  $J_z$  ve směru osy  $z$  je definován jako množství určité veličiny  $X$ , jež projde jednotkovou plochou kolmou na tuto osu za jednotku času

$$J_z = \frac{1}{S} \frac{dX}{d\tau}. \quad (10.1)$$

Obecně je tok vektorem se složkami  $(J_x, J_y, J_z)$  ve směru os  $x, y, z$ .

Příčinou toku ve směru osy  $z$  je **hnací síla**  $\mathcal{F}_z$ . Hnací silou se rozumí změna intenzivní veličiny (která bude po ustavení rovnováhy ve všech částech systému stejná)

s polohou v systému. Přesněji, označíme-li intenzivní veličinu symbolem  $Y$ , je hnací síla ve směru osy  $z$  rovna derivaci

$$\mathcal{F}_z = \frac{dY}{dz}. \quad (10.2)$$

#### Poznámka:

Název *hnací síla* napovídá, že by veličina  $\mathcal{F}_z$  měla mít fyzikální význam síly. Tak tomu však vždy není.

Obecně je hnací síla gradientem veličiny  $Y$ , tj. vektorem se složkami  $(\mathcal{F}_x, \mathcal{F}_y, \mathcal{F}_z)$  ve směru os  $x, y, z$ .

#### Příklad:

V předcházejícím příkladě je tokem množství tepla, vztažené na jednotkový průřez tyče, jež v daném místě projde za jednotku času. Intenzivní veličinou  $Y$  je zde teplota. Hnací silou je změna teploty s polohou, přesněji  $\frac{dT}{dz}$ .

### 10.1.3. Základní rovnice transportních dějů

Postuluje se, že tok je přímo úměrný hnací síle

$$J_z = -C \mathcal{F}_z, \quad (10.3)$$

kde konstanta úměrnosti  $C$  závisí na teplotě, tlaku a u směsí také na složení. Tento postulát je obvykle dobře splněn. Odchylky od přímé úměrnosti lze pozorovat jen u některých materiálů nebo ve stavech velmi vzdálených od rovnováhy.

Vztah (10.3) se používá v případech, kdy k toku dochází v jednom směru (např. tyčí) nebo v izotropních situacích, tj. v případech, kdy jsou všechny směry rovnocenné (příkladem je šíření tepla z bodového zdroje v tepelně homogenním prostředí).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 362 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 10.2. Tok tepla - tepelná vodivost

### 10.2.1. Způsoby přenosu tepla

Teplo se může přenášet třemi způsoby: prouděním (konvekci), vedením nebo sáláním.

**Proudění** je přenos tepla zprostředkovaný přenosem hmoty. K takovému přenosu dochází v etážovém topení, kde je teplá voda z kotle hnána čerpadlem do radiátorů.

**Sálání** je přenos tepla zprostředkovaný elektromagnetickým zářením (fotony). Tímto způsobem se přenáší teplo ze Slunce na Zemi.

**Vedení** je přenos tepla bez přenosu hmoty. Energeticky bohatší molekuly při něm předávají teplo molekulám energeticky chudším. Příkladem může být přenos tepla zdi z místnosti do okolí.

Dále se zabýváme jen vedením tepla. Přenosem tepla prouděním a sáláním se zabývá předmět Chemické inženýrství.

### 10.2.2. Fourierův zákon

Pro tok tepla má rovnice (10.1) tvar

$$J_z = \frac{1}{S} \frac{dQ}{d\tau}. \quad (10.4)$$

Příčinou toku tepla v systému jsou rozdíly v teplotách. Hnací silou je změna teploty s polohou, přesněji derivace teploty podle polohy,  $\frac{dT}{dz}$ . Obecná rovnice (10.3) zde přejde na

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{d\tau} = -\lambda \frac{dT}{dz}. \quad (10.5)$$

Tato rovnice se nazývá **Fourierovým zákonem**. Veličina  $\lambda$  je **součinitel (koeficient) tepelné vodivosti** nebo stručněji **tepelná vodivost**.

### 10.2.3. Tepelná vodivost

Koeficient tepelné vodivosti je množství tepla, které projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém teplotním spádu. Čím vyšší je hodnota  $\lambda$ , tím rychleji

se v systému vyrovnávají teploty, resp. tím rychleji dané prostředí vede teplo. Tepelná vodivost je vlastností materiálu.

Hlavní jednotka: J/(K m s).

### Závislost na stavových proměnných:

U plynů při nízkých a středních tlacích předpovídá kinetická teorie, že tepelná vodivost roste s teplotou a nezávisí na tlaku, viz oddíl **10.5.3**, vztah (10.22). Chování skutečných plynů kvalitativně odpovídá výsledkům kinetické teorie. Teprve při vysokých tlacích roste tepelná vodivost plynů s tlakem.

U kapalin je tepelná vodivost vyšší než u plynů. Klesá s teplotou a (málo) roste s tlakem.

Tepelná vodivost pevných látek je vyšší než kapalin; u kovů je zpravidla vyšší než u nekovů. Anomálně vysokou tepelnou vodivost má diamant.

#### Příklad:

Uvažujme dvojité okno o ploše 4 m<sup>2</sup>. Vnitřní okno má teplotu místnosti 25°C, vnější okno teplotu -10°C. Vzdálenost mezi okny je 20 cm. Jaké množství tepla projde vzduchovou vrstvou mezi okny za 1 hodinu? Koeficient tepelné vodivosti vzduchu je za daných podmínek roven  $\lambda = 2,41 \cdot 10^{-2}$  J/(K m s).

**Řešení:** Použijeme rovnici (10.5), kterou přepíšeme do tvaru

$$dQ = -S \lambda \frac{dT}{dz} d\tau$$

a integrujeme

$$Q = -S \lambda \frac{dT}{dz} \tau.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 364 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Odhadneme gradient teploty, tj. derivaci teploty podle polohy

$$\frac{dT}{dz} \doteq \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{263,15 - 298,15}{0,20} = -175 \text{ K/m}$$

a dosadíme

$$Q = -4 \cdot 2,41 \cdot 10^{-2} \cdot (-175) \cdot 3600 = 60732 \text{ J}.$$

#### Poznámka:

Při řešení příkladu jsme zanedbali vedení tepla sklem a rozhraním sklo-vzduch. Předpokládali jsme, že okna jsou dokonale utěsněna. Dále jsme předpokládali, že vzduch mezi okny je nehybný a zanedbali přenos tepla prouděním. Tento předpoklad není zcela opodstatněný. Studený vzduch u vnějšího okna klesá, teplý vzduch u vnitřního okna stoupá. Proudění vzduchu mohou významně ovlivnit výsledek, přenos tepla bude vyšší.

### 10.2.4. Fourierův-Kirchhoffův zákon

Pro závislost teploty na čase  $\tau$  a místě  $z$  platí tato parciální diferenciální rovnice

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{cC_{pm}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \quad [p] \quad (10.6)$$

kde  $c$  je látková hustota (viz **2.1.1**) a  $C_{pm}$  je molární izobarická tepelná kapacita (viz **3.2.4**). Chceme-li rovnici řešit, musíme znát počáteční podmínky (pro  $\tau = 0$ ) a okrajové podmínky (pro  $z = 0$ ). Řešením je teplota jako funkce času  $\tau$  a polohy  $z$ . Konkrétní případy budete řešit v předmětu Chemické inženýrství.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 365 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 10.3. Tok hybnosti - viskozita

### 10.3.1. Newtonův zákon

Uvažujme tekutinu proudící laminárně trubicí ve směru osy  $x$ . Uprostřed trubice je rychlost tekutiny ve směru proudění nejvyšší, při stěnách trubice nulová. Molekuly se však pohybují nejen ve směru proudění, ale též ve směru kolmém, tj. od středu ke krajům a naopak. Při tom přenášejí svou hybnost. Pro tok hybnosti plyne z (10.1)

$$J_z = \frac{1}{S} \frac{dp_x}{d\tau}, \quad (10.7)$$

kde  $p_x = m v_x$  je složka hybnosti ve směru proudění,  $m$  je hmotnost molekuly,  $v_x$  složka rychlosti ve směru proudění. Hnací silou je změna složky rychlosti ve směru proudění se vzdáleností  $z$  od středu trubice,  $\frac{dv_x}{dz}$ . Obecná rovnice (10.3) zde přejde na

$$\frac{1}{S} \frac{dp_x}{d\tau} = -\eta \frac{dv_x}{dz}. \quad (10.8)$$

Tato rovnice se nazývá **Newtonovým zákonem**. Veličina  $\eta$  je **součinitel viskozity** (**viskozitní koeficient**) nebo stručněji **viskozita**.

#### Poznámka:

Tekutiny, pro které platí rovnice (10.8) se nazývají **newtonovské**. Existuje velká skupina látek (makromolekulární tekutiny, suspenze, ...), pro které vztah (10.8) neplatí. Tyto tekutiny se nazývají **nenewtonovské**. Jejich studium je součástí oboru zvaného *rheologie*.

Derivace na levé straně rovnice (10.8) je síla  $F_z$

$$F_z = -S\eta \frac{dv_x}{dz}. \quad (10.9)$$

$F_z$  se nazývá **síla vnitřního tření** (působící na molekulu ve směru osy  $z$ ).

### 10.3.2. Viskozita

Viskozita je mírou vnitřního tření v proudící tekutině. Čím vyšší je hodnota  $\eta$ , tím pomaleji (při jinak stejných podmínkách) proudí tekutina.

Hlavní jednotka:  $\text{kg}/(\text{m s}) = \text{Pa s}$

Starší jednotka: 1 poise (P);  $1 \text{ P} = 10^{-1} \text{ kg}/(\text{m s})$ ; běžně se používala stokrát menší jednotka centipoise,  $1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa s}$

#### Poznámka:

Pozor na záměnu pojmů viskozita a hustota, běžnou v obecné češtině. Hustota rtuti je mnohem vyšší než hustota medu nebo krupicové kaše. Naopak viskozita kaše či medu je mnohem vyšší než viskozita rtuti; samovolně vytečou dírou ve dně hrnce za mnohem delší čas než rtuť.

#### Závislost na stavových proměnných:

U plynů při nízkých a středních tlacích roste podle kinetické teorie viskozita s teplotou a nezávisí na tlaku, viz oddíl **10.5.3**, vztah (10.21). Viskozitu reálných plynů vystihuje kinetická teorie kvalitativně správně.

Viskozita kapaliny je vyšší než viskozita plynu. S tlakem (málo) roste, s teplotou klesá. Pro závislost viskozity na teplotě se často používá následující empirický vztah

$$\ln \eta = A - \frac{B}{T}, \quad [p] \quad (10.10)$$

kde  $A$  a  $B$  jsou nastavitelné konstanty.

Extrémně vysokou viskozitu mají skla a makromolekulární látky. U pevných krystalických látek se o viskozitě nehovoří; je efektivně nekonečná.

Speciálním případem je nejrozšířenější izotop helia  $^4\text{He}$ . Ten tvoří v oblasti velmi nízkých teplot 0 až 2 K a v oblasti tlaků od 0 do asi 2,5 MPa **supratekutou kapalinu** nazývanou **helium II** (helium I je kapalina běžných vlastností, stabilní při teplotách nad 2 K). Viskozita supratekutého helia II je nulová; je to jediná kapalina bez vnitřního tření. I sebemenším otvorem ve dně nádoby okamžitě vyteče.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 367 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

### Poznámka:

Podíl viskozity a hustoty  $\eta/\rho$  se nazývá **kinematická viskozita**. Pro odlišení se někdy nazývá viskozita  $\eta$  **dynamickou viskozitou**.

## 10.3.3. Poisseuillova rovnice

Uvažujme tekutinu proudící laminárně trubicí o poloměru  $r$ , délce  $L$  a objemu  $V = \pi r^2 L$ . Na jejím začátku je tlak  $p_1$  a konci tlak  $p_2$ . Pro objemový průtok  $\dot{V} \equiv \frac{dV}{d\tau}$  plyne z (10.9) vztah

$$\dot{V} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{dp}{d\ell}, \quad (10.11)$$

kde  $\frac{dp}{d\ell}$  je změna tlaku se vzdáleností od začátku trubice. Integrací této rovnice podle  $\ell$  a  $\tau$  za předpokladu, že  $\dot{V}$  ani  $\eta$  nezávisí na tlaku, dostaneme **Poiseuillovu rovnici**

$$V = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8\eta L} \tau, \quad [T, \text{ nestlačitelná kapalina}] \quad (10.12)$$

Platí-li pro závislost objemu plynu na tlaku Boyleův zákon (tekutina je ideálním plynem) (viz 2.2.2), dostaneme integrací (10.11)

$$V = \frac{\pi r^4 (p_1^2 - p_2^2)}{16\eta L p_0} \tau, \quad [T, \text{ ideální plyn}] \quad (10.13)$$

kde  $p_0$  je tlak, při kterém se měří objem  $V$ .

### Poznámka:

Vztahy (10.12) a (10.13) se využívají při měření viskozity. Zná se  $r$ ,  $L$ ,  $p_1$  a  $p_2$ , měří se  $V$  a  $\tau$  a počítá  $\eta$ . Vztah (10.12) je vhodný pro kapaliny za běžných teplot a tlaků, vztah (10.13) lze použít pro plyny v oblasti teplot a tlaků, ve které platí stavová rovnice ideálního plynu.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 368 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



### Příklad:

Při teplotě 298 K protékalo trubicí o délce 1 m a poloměru 1 mm za 100 sekund 90,2 cm<sup>3</sup> vzduchu. Tlak na začátku trubice byl 102 kPa a na konci 101 kPa. Objem se měřil při tlaku 101 kPa. Vypočtete viskozitu vzduchu za dané teploty.

**Řešení:** Pro vzduch za daných podmínek lze použít rovnici (10.13).

$$\eta = \frac{\pi r^4 (p_1^2 - p_2^2)}{16 V L p_0} \tau = \frac{3,14 \cdot (10^{-3})^4 (102\,000^2 - 101\,000^2)}{16 \cdot 90,2 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 101\,000} 100 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 369 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 10.4. Tok látky - difuze

Proces, při kterém v koncentračně nehomogenním systému dochází k samovolnému vyrovnávání koncentrací, nazýváme **difuzí**. Pro jednoduchost se budeme dále zabývat jen difuzí v dvousložkové směsi.

### 10.4.1. První Fickův zákon

Příčinou toku látky jsou rozdíly v její koncentraci. Hnací silou je změna koncentrace složky s polohou, přesněji derivace koncentrace podle polohy,  $\frac{dc_i}{dz}$ .

V případě dvousložkové směsi platí

$$\frac{1}{S} \frac{dn_i}{d\tau} = -D_{ij} \frac{dc_i}{dz}, \quad i, j = 1, 2 \quad [T, p] \quad (10.14)$$

kde  $D_{ij}$  je difuzní koeficient složky  $i$  ve směsi se složkou  $j$ , přičemž je

$$D_{12} = D_{21}. \quad (10.15)$$

### 10.4.2. Difuzní koeficient

Difuzní koeficient udává počet molů dané složky směsi, jež projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém spádu koncentrace složky.

Hlavní jednotka:  $\text{m}^2/\text{s}$ .

#### Závislost na stavových proměnných:

U plynů roste difuzní koeficient s teplotou a klesá s tlakem; podle kinetické teorie nezávisí na složení směsi, viz oddíl **10.5.3**, rovnice (10.24) a (10.23).

U kapalin jsou difuzní koeficienty menší než u plynů (difuze je pomalejší), u pevných látek ještě menší než u kapalin.

U zředěných roztoků složky  $i$  v rozpouštědle  $j$  je možné odhadnout difuzní koeficient z **Einsteinova vztahu**

$$D_{ij} = \frac{RT}{6\pi N_A \eta_j r_i}, \quad (10.16)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 370 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $\eta_j$  je viskozita rozpouštědla  $j$  a  $r_i$  je efektivní poloměr difundující molekuly  $i$ . Vztah platí za předpokladu, že poloměr difundujících molekul je mnohem větší než poloměr molekul rozpouštědla. Typicky se používá pro difuzi koloidních částic v nízkomolekulárním rozpouštědle.

### 10.4.3. Druhý Fickův zákon

Závislost koncentrace složky na čase a místě popisuje parciální diferenciální rovnice

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_{ij} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}, \quad (10.17)$$

pro kterou se vžil název **druhý Fickův zákon**. Řešením rovnice při zadaných počátečních a okrajových podmínkách lze určit koncentraci látky v závislosti na čase a poloze.

#### Poznámka:

Porovnejte vztah (10.17) s (10.6). Parciální diferenciální rovnice mají stejný tvar. Obdobou druhého Fickova zákona a Fourierova - Kirchhoffova zákona pro viskozitu je Navierův - Stokesův zákon, se kterým se setkáte v předmětu Chemické inženýrství.

### 10.4.4. Samodifuze

Samodifuze je jev, při kterém difundují molekuly v prostředí tvořeném stejnými molekulami. Pro samodifuzi platí první a druhý Fickův zákon, přičemž binární difuzní koeficient  $D_{ij}$  je nahrazen **koeficientem samodifuze**  $D$ .

#### Poznámka:

Přísně vzato, je měření samodifuze neuskutečnitelné, neboť nelze odlišit difundující molekuly od molekul prostředí. Měření se proto provádějí s radioaktivními izotopy dané látky, které se považují za totožné s neradioaktivními izotopy.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 371 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 10.4.5. Termodifuze

Máme-li směs plynů v systému s teplotním spádem, difunduje lehčí plyn ve směru rostoucí teploty, těžší plyn ve směru klesající teploty. Tento jev se nazývá termodifuzí nebo tepelnou difuzí. Může sloužit k separaci plynů.

## 10.5. Kinetická teorie transportních dějů ve zředěném plynu

V kinetické teorii se pohlíží na transportní děje jako na výsledky procesů probíhajících na úrovni molekul.

### 10.5.1. Molekulární podstata transportních dějů

Tepelná vodivost je interpretována jako výsledek přenosu energie, kterou si molekuly předávají při vzájemných srážkách. Rychlejší molekuly, putující z míst o vyšší teplotě, po srážkách s pomalejšími molekulami v místech o nižší teplotě předávají část své kinetické energie a tím umožňují transport energie systémem. Výsledkem vzájemných srážek je nakonec vyrovnání teplot, tj. ustavení tepelné rovnováhy.

Viskozita je výsledkem chaotického pohybu molekul, při kterém částice, přicházející z míst o vyšší rychlosti proudící tekutiny, předávají srážkami část své hybnosti pomalejším molekulám. Tím dochází k vyrovnávání rychlostí, což se makroskopicky projevuje jako vnitřní tření v proudící tekutině.

Difuze je rovněž výsledkem chaotického pohybu molekul. Náhodnými pohyby se molekuly dostávají z oblastí o vyšší koncentraci do míst o koncentraci nižší. Tím dochází k samovolnému vyrovnávání koncentrací v systému.

Přesnost molekulárního popisu transportních dějů závisí především na přesnosti modelu, použitého k popisu sil působících mezi molekulami. Zde uvedeme jen dva nejjednodušší modely: ideální plyn a systém tuhých koulí.

### 10.5.2. Molekulární modely

**Ideální plyn** je nejjednodušším modelem mezimolekulárního působení. Předpokládá, že molekuly jsou hmotnými body, které na sebe nijak silově nepůsobí.

Pro transportní vlastnosti není tento model příliš plodný. Nedochozí k přenosu energie nebo hybnosti srážkami mezi molekulami; pravděpodobnost srážky dvou hmotných bodů je totiž nulová. Tok tepla je v tomto případě zprostředkován jen srážkami molekula-teplejší stěna nádoby a molekula-chladnější stěna nádoby. Mechanismus toku

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 373 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

tepla je pak spíše sáláním než vedením.

#### Poznámka:

Někdy se v literatuře setkáme s pojmem „Kinetická teorie ideálního plynu“. Nikdy nejde o ideální plyn, ale o model tuhých koulí.

**Tuhé koule.** Druhým nejjednodušším modelem je plyn, jehož molekuly jsou nahrazeny tuhými koulemi, částicemi, které se nepřitahují, ale které se nemohou pronikat. Uvedený model popisuje kvalitativně správně chování skutečných plynů. V oblasti nízkých hustot, kdy můžeme zanedbat srážky mezi třemi a více molekulami, lze pro něj odvodit explicitní vztahy pro transportní veličiny.

### 10.5.3. Základní pojmy kinetické teorie

**Srážkový průměr**  $\sigma$  je průměr oblasti odpudivých sil molekuly. U modelu ideálního plynu je nulový, u modelu tuhých koulí je roven průměru koule. U reálných molekul se určuje experimentálně. Například srážkový průměr atomu argonu je zhruba  $3,4 \cdot 10^{-10}$  m.

**Střední volná dráha**  $\ell$  je průměrná vzdálenost, kterou molekula urazí mezi dvěma srážkami. Platí

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2\mathcal{N}}, \quad (10.18)$$

kde  $\mathcal{N}$  je počet molekul v jednotce objemu. Pro atom argonu při teplotě 273 K a tlaku 101 kPa je střední volná dráha rovna přibližně  $10^{-7}$  m.

**Počet srážek**  $Z$ , kterým v průměru podléhá molekula za časovou jednotku je dán vztahem

$$Z = \frac{\bar{u}}{\ell} = \pi\sigma^2\mathcal{N}, \quad (10.19)$$

kde  $\bar{u}$  je **střední rychlost** molekuly. Atom argonu při teplotě 273 K a tlaku 101 kPa se za jednu sekundu srazí asi pět miliardkrát.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 374 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Srážkové číslo**  $\mathcal{Z}$  je celkový počet srážek v objemové jednotce za jednotku času. Platí pro ně

$$\mathcal{Z} = \frac{Z\mathcal{N}}{2} = \pi\sigma^2\bar{u}\frac{\mathcal{N}^2}{2}. \quad (10.20)$$

Opět pro argon za normálních podmínek dostáváme nepředstavitelně vysoké číslo  $\mathcal{N} = 6 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

#### 10.5.4. Transportní veličiny pro model tuhých koulí

Pro viskozitu z modelu tuhých koulí při nízkých tlacích plyne

$$\eta = \frac{5}{16N_A\sigma^2} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}}, \quad (10.21)$$

kde  $\sigma$  je srážkový průměr molekuly a  $M$  její molární hmotnost. Ze vzorce je zřejmé, že viskozita řídkého plynu roste lineárně s druhou odmocninou teploty a nezávisí na tlaku.

Pro tepelnou vodivost plyne z modelu tuhých koulí

$$\lambda = \frac{5}{2} \frac{\eta}{M} C_{vm}, \quad (10.22)$$

kde  $C_{vm}$  molární izochorická tepelná kapacita. Viskozita  $\eta$  je dána vztahem (10.21). Z tohoto vztahu plyne, že tepelná vodivost řídkého plynu nezávisí na tlaku, ale jen na teplotě, prostřednictvím  $\eta$  a  $C_{vm}$ .

Pro difuzní koeficient dvousložkové směsi platí

$$D_{12} = \frac{3RT}{16\sigma_{12}^2 N_A p} \sqrt{\frac{2RT(M_1 + M_2)}{\pi M_1 M_2}}, \quad (10.23)$$

kde  $\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 375 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Pro koeficient samodifuze platí

$$D = \frac{3RT}{8\sigma^2 N_A p} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}. \quad (10.24)$$

Ze vztahů (10.23) a (10.24) plyne, že difuzní a samodifuzní koeficient plynu při nízkých hustotách rostou s teplotou a klesají s rostoucím tlakem; difuzní koeficient nezávisí na složení.

#### Poznámka:

Model tuhých koulí je dobrou aproximací pro popis viskozity a difuze plynů. V případě tepelné vodivosti však poskytuje výsledek správný jen řádově.

### 10.5.5. Knudsenova oblast

Vztah (10.18) pro střední volnou dráhu lze přepsat do tvaru

$$\ell = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 p N_A}, \quad (10.25)$$

kde  $N_A$  je Avogadrova konstanta. Střední volná dráha tedy je nepřímo úměrná tlaku. Při velmi nízkých tlacích může převýšit rozměry nádoby. V takovém případě mluvíme o **Knudsenově oblasti tlaků**. V Knudsenově oblasti jsou vzorce předcházejícího oddílu nepoužitelné. Stejně jako u ideálního plynu zde nedochází ke srážkám mezi molekulami a transportní veličiny ztrácejí svůj fyzikální význam.

#### Příklad:

Vypočítejte tlak, při kterém bude střední volná dráha molekul argonu při teplotě 300 K rovna 1 cm. Nahrďte molekuly argonu tuhými kuličkami o průměru 0,34 nm.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 376 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



**Řešení:** Z rovnice (10.25) dostaneme

$$p = \frac{8,31 \cdot 300}{\sqrt{2} \cdot 3,14 \cdot (0,34 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 0,01 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,8 \text{ Pa.}$$



[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



Strana 377 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

# Kapitola 11

## Elektrochemie

Elektrochemie je částí fyzikální chemie, studující termodynamické a kinetické děje v roztocích a taveninách elektrolytů, děje probíhající při elektrolýze a děje v galvanických člancích.

*W.H.Nernst*

*(1864 - 1941)*



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 378 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 11.1. Základní pojmy

### 11.1.1. Vodiče elektrického proudu

Vodičem elektrického proudu nazýváme materiál umožňující přenos elektrického náboje. Vodiče rozdělujeme do tří tříd:

- **Vodiče I. třídy.** Přenos náboje je zprostředkován elektrony. Typickými představiteli jsou kovy.
- **Vodiče II. třídy.** Přenos náboje je zprostředkován **ionty**. Typickými představiteli jsou taveniny nebo roztoky elektrolytů (viz **11.1.2**).
- **Vodiče III. třídy.** Přenos náboje je zprostředkován jak ionty, tak elektrony. Typickým představitelem je ionizovaný plyn (plazma).

### 11.1.2. Elektrolyt a ionty

**Elektrolytem** nazýváme chemickou látku, která je v tavenině nebo v roztoku částečně nebo úplně přítomna ve formě **iontů** (nominativ singuláru *ion*, genitiv *iontu*, atd.). Kladně nabitý ion se nazývá **kation** (*kationtu*, *kationty*), záporně nabitý je **anion** (*aniontu*, *anionty*). V dalším textu budeme používat pojem elektrolyt i pro roztok elektrolytu nebo taveninu elektrolytu.

#### Poznámka:

Nejběžnějším rozpouštědlem elektrolytů je voda. Rozpouštědly mohou být též některé polární sloučeniny, například methanol, formaldehyd, acetonitril, amoniak.

**Silný elektrolyt** je látka, která je v tavenině nebo v daném rozpouštědle přítomna jen ve formě svých iontů. Typickými silnými elektrolyty jsou vodné roztoky většiny solí, silných anorganických kyselin (dusičné, chlorovodíkové, ...), hydroxidů alkalických kovů a alkalických zemin (hydroxidu sodného, vápenatého, ...).

### Příklad:

Příkladem silného elektrolytu je tavenina chloridu sodného, ve které dochází k úplné disociaci na ionty podle reakce



kde  $\text{Na}^+$  je sodíkový kation a  $\text{Cl}^-$  chloridový anion. Podle stejné reakce disociuje chlorid sodný, je-li rozpuštěn ve vodě.

**Slabý elektrolyt** je látka, která je v tavenině nebo v daném rozpouštědle přítomna jak ve formě svých iontů, tak ve formě nedisociovaných molekul. Typickými slabými elektrolyty jsou voda, vodné roztoky slabých anorganických kyselin (uhličitě, boritě, ...), většina vodných roztoků organických kyselin (octové, šťavelové, ...) a roztoky slabých zásad (hydroxidu amonného, ...).

### Příklad:

Příkladem slabého elektrolytu je roztok kyseliny octové ve vodě. Zde dochází k reakci



při které se ustavuje chemická rovnováha mezi nedisociovanou kyselinou a ionty.

### Poznámka:

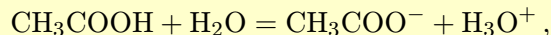
Hranice mezi silnými a slabými elektrolyty není ostrá. Obvykle se mluví o silných elektrolytech, jsou-li molekuly disociované z více než 90%, o slabých elektrolytech, jsou-li disociované méně.

O tom, zda je látka silným nebo slabým elektrolytem, rozhoduje mimo jiné druh rozpouštědla. Například roztok kyseliny dusičné ve vodě je silným elektrolytem, roztok kyseliny dusičné v methanolu slabým elektrolytem.

Symbolika : Budeme-li mít na mysli úplnou disociaci, budeme psát v chemických rovnicích "  $\longrightarrow$  "; budeme-li uvažovat reakci probíhající do stavu chemické rovnováhy, budeme psát "  $=$  ".

### Poznámka:

Často se reakce uvedená v příkladě zapisuje jinak:



kde  $\text{H}_3\text{O}^+$  se nazývá **oxoniový kation**. Argumentuje se tím, že vodíkový kation  $\text{H}^+$  je vlastně proton, který nemůže v roztoku samostatně existovat, ale je vždy vázán na vodu. Na druhou stranu nelze jednoznačně říci, je-li spojen s jednou molekulou vody ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), dvěma ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ), či více molekulami. Pro jednoduchost budeme dále používat zápis  $\text{H}^+$ , vědomi si této nejednoznačnosti.

### 11.1.3. Nábojové číslo iontu

Nábojové číslo iontu je podíl náboje iontu a absolutní hodnoty náboje elektronu. Například nábojové číslo dvojmocného kationtu zinku je +2, nábojové číslo síranového aniontu je -2. V dalším textu budeme používat místo pojmu nábojové číslo zkrácený pojem *náboj iontu*, pokud bude z kontextu zřejmé, o co běží.

Symbolika : Symboly  $z^+$  a  $z^-$  budeme značit *absolutní hodnoty* nábojových čísel.

### 11.1.4. Podmínka elektroneutrality

Je zřejmé, že po částečné nebo úplné disociaci elektrolytu na ionty zůstane systém navenek elektricky neutrální. Tato skutečnost se nazývá **globální podmínkou elektroneutrality**. Elektroneutrální zůstává i každá makroskopická část systému, což se nazývá **lokální podmínkou elektroneutrality**.

### Poznámka:

Na molekulární úrovni se lokální podmínka elektroneutrality realizuje tak, že v blízkém okolí daného iontu se vyskytují převážně ionty opačného náboje, jež zčásti neutralizují náboj iontu. V této souvislosti hovoříme o tom, že každý ion je obklopen **iontovou atmosférou**.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 381 z 519

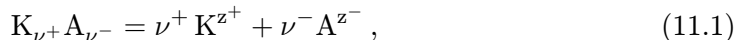
Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Podmínku elektroneutality lze vyjádřit matematicky: Mějme sloučeninu  $K_{\nu^+}A_{\nu^-}$ , která disociuje podle rovnice



kde  $K^{z^+}$  je kation nesoucí náboj  $z^+$  a  $A^{z^-}$  je anion nesoucí náboj  $z^-$ . Potom platí

$$\nu^+ z^+ = \nu^- z^-. \quad (11.2)$$

Tento vztah lze přepsat do tvaru

$$c^+ z^+ = c^- z^-, \quad (11.3)$$

kde  $c^+$  je koncentrace kationtů a  $c^-$  aniontů. Je-li v systému přítomno více druhů iontů, platí zobecněná podmínka

$$\sum_i c_i^+ z_i^+ = \sum_i c_i^- z_i^-. \quad (11.4)$$

### 11.1.5. Stupeň disociace

**Stupeň disociace**  $\alpha$  je speciálním případem stupně přeměny, viz **8.2.2**, pro disociační reakce typu (11.1). Vydělíme-li čitatel a jmenovatel vztahu (8.5) objemem, dostaneme stupeň disociace vyjádřený pomocí počáteční a rovnovážné koncentrace disociující látky

$$\alpha = \frac{c_{i0} - c_i}{c_{i0}}. \quad (11.5)$$

#### Příklad:

Původní koncentrace kyseliny octové byla  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Část molekul disociovala na ionty. V rovnováze byla koncentrace iontů  $H^+$  rovna  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Vypočtěte stupeň disociace.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 382 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Koncentrace kyseliny octové v rovnováze je  $c_i = 1 - 0,1 = 0,9 \text{ mol/dm}^3$ . Dosazením do vztahu (11.5) dostaneme

$$\alpha = \frac{1 - 0,9}{1} = 0,1.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 383 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 11.1.6. Nekonečně zředěný roztok elektrolytu

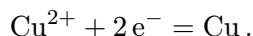
Nekonečně zředěný roztok je tvořen 1 molekulou elektrolytu  $K_\nu^+ A_\nu^-$  ve velkém množství rozpouštědla. Tento systém je základním modelem používaným pro popis chování zředěných roztoků.

V nekonečně zředěném roztoku se ionty navzájem neovlivňují; stupeň disociace je roven jedné, bez ohledu na povahu elektrolytu.

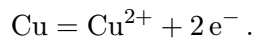
### 11.1.7. Elektrochemická soustava

Elektrochemická soustava je systém, skládající se z nádoby, v níž je elektrolyt a ze dvou do něj ponořených elektrod. Tyto elektrody jsou spojeny vodiči prvního druhu buď se zdrojem elektrického proudu – v takovém případě hovoříme o **elektrolýze**, nebo s elektrickým spotřebičem – v takovém případě hovoříme o **galvanickém článku**. Při elektrolýze dochází působením elektrického proudu k chemickým reakcím iontů na elektrodách. V galvanickém článku dochází vlivem chemických reakcí na elektrodách ke vzniku elektrického proudu.

**Katoda** je elektroda, na které probíhá redukce. **Redukcí** zde rozumíme reakci, při které se spotřebovávají elektrony. Příkladem redukce je reakce



**Anoda** je elektroda, na které probíhá oxidace. **Oxidací** zde rozumíme reakci, při které vznikají elektrony. Příkladem oxidace je reakce

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)

Strana 384 z 519

[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)



## 11.2. Elektrolýza

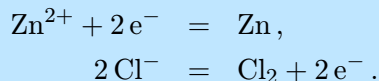
Při elektrolýze nese vlivem vnějšího zdroje anoda kladný náboj, katoda záporný. Anionty putují elektrolytem k anodě, kationty ke katodě. Na elektrodách dochází k elektrochemickým reakcím.

### 11.2.1. Reakce při elektrolýze

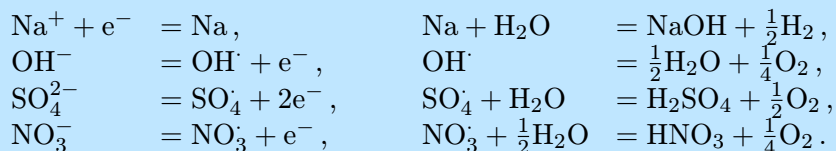
Elektrochemické reakce závisejí především na povaze elektrolytu, teplotě, proudové hustotě a na materiálu elektrod. Z hlediska materiálu dělíme elektrody na **inertní** a **aktivní**. Inertní elektrody se neúčastní elektrochemických reakcí; typickou inertní elektrodou je platinová. Dochází na nich buď k vylučování produktů oxidace nebo redukce, nebo k dalším reakcím produktů, nejčastěji s rozpouštědlem. Aktivní elektrody se účastní elektrochemických reakcí. Může docházet k jejich rozpouštění nebo k reakcím mezi materiálem elektrody a příslušnými ionty.

#### Příklad:

Příklady vylučování produktů na inertní elektrodě:

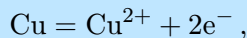


Příklady reakcí produktů na inertní elektrodě:

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 385 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

### Příklad:

Při elektrolytickém čištění mědi je anodou málo čistá měď, elektrolytem vodný roztok síranu měďnatého. Na anodě dochází k rozpouštění mědi



na katodě se vylučuje elektrolyticky čistá měď. Anoda je zde aktivní, katoda inertní elektrodou.

## 11.2.2. Faradayův zákon

Faradayův zákon je vztah mezi velikostí elektrického náboje  $Q$  prošlého soustavou při elektrolýze a látkovým množstvím iontu  $n_i$  vyloučeným na elektrodě

$$n_i = \frac{Q}{z_i F}, \quad (11.6)$$

kde  $z_i$  je náboj iontu.  $F$  je **Faradayova konstanta**, která je až na znaménko rovna náboji 1 molu elektronů

$$F = N_A |e^{-}| = 96484,6 \text{ C/mol}. \quad (11.7)$$

Vzhledem k tomu, že náboj je součinem elektrického proudu  $I$  a doby elektrolýzy  $\tau$ ,

$$Q = I\tau,$$

platí pro hmotnost  $m_i$  vyloučeného iontu

$$m_i = \frac{M_i I \tau}{z_i F}, \quad (11.8)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 386 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $M_i$  je molární hmotnost iontu.

### Poznámka:

Prošel-li systémem náboj 1 F, reagoval na anodě 1 mol jednomocných aniontů (nebo 1/2 molu dvojmocných aniontů, atd.) a zároveň reagoval na katodě 1 mol jednomocných kationtů (nebo 1/2 molu dvojmocných kationtů, atd.).

Zajímá-li nás celková hmotnost  $m$  látky  $K_{\nu+}A_{\nu-}$ , která (ve formě iontů) zreagovala na elektrodách, můžeme použít Faradayův zákon ve tvaru

$$m = \frac{MI\tau}{z^+\nu^+F} = \frac{MI\tau}{z^-\nu^-F}, \quad (11.9)$$

kde  $M$  je molární hmotnost látky  $K_{\nu+}A_{\nu-}$ .

Faradayův zákon lze použít i tehdy, kdy na elektrodě produkty oxidace nebo redukce dále reagují. V takových případech je třeba nejprve napsat úhrnnou reakci a pak použít vztah

$$m_i = \frac{M_i I \tau}{z_e F} \nu_i, \quad (11.10)$$

kde  $z_e$  je počet elektronů v reakci a  $\nu_i$  stechiometrický koeficient látky  $i$ .

### Příklad:

Vodný roztok síranu hlinitého byl elektrolyzován po dobu 1 hodiny proudem 0,1 A. Molární hmotnost hliníku je  $M_{Al} = 27$  g/mol a molární hmotnost síranu hlinitého je  $M = 343$  g/mol.

- Vypočítejte hmotnost hliníku vyloučeného na katodě.
- Vypočítejte hmotnost síranu hlinitého, který se rozložil na elektrodách.
- Vypočítejte hmotnost kyslíku vyloučeného na anodě.

**Řešení:** Ad a) Hmotnost vyloučeného hliníku vypočteme ze vztahu (11.8)

$$m_{Al} = \frac{27 \cdot 0,1 \cdot 3600}{3 \cdot 96485,3} = 0,034 \text{ g}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 387 z 519

Zpět

Celá obrazovka

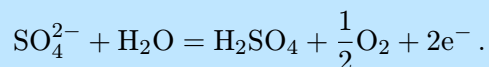
Zavřít

Konec

Ad b) Hmotnost síranu hlinitého, který zreagoval při elektrolýze vypočteme ze vztahu (11.9)

$$m = \frac{343 \cdot 0,1 \cdot 3600}{3 \cdot 2 \cdot 96485,3} = 0,213 \text{ g}.$$

Ad c) Na anodě probíhá oxidace aniontu  $\text{SO}_4^{2-}$  a reakce radikálu  $\text{SO}_4^\cdot$  s vodou. Souhrnně můžeme psát



Použijeme vztah (11.10), kde  $\nu_{\text{O}_2} = 1/2$  a  $z_e = 2$ . Potom

$$m_{\text{O}_2} = \frac{32 \cdot 0,1 \cdot 3600}{2 \cdot 96485,3} \frac{1}{2} = 0,030 \text{ g}.$$

### 11.2.3. Coulometry

Coulometry jsou přístroje měřící elektrický náboj prošlý obvodem. Probíhá v nich elektrolýza a měří se buď přírůstek hmotnosti elektrody (coulometr na stříbro nebo na měď), nebo objem plynu vyloučeného při elektrolýze (coulometr na třaskavý plyn). Prošlý náboj se počítá z Faradayova zákona.

#### Příklad:

V coulometru na třaskavý plyn se elektrolyzuje (okyselená) voda. Měří se objem vyloučené stechiometrické směsi kyslíku a vodíku, tzv. třaskavého plynu. Určete objem vyloučeného třaskavého plynu, prošel-li obvodem náboj 1 F při teplotě 300 K a tlaku 100 kPa. Předpokládejte, že za daných podmínek lze použít stavovou rovnici ideálního plynu.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 388 z 519

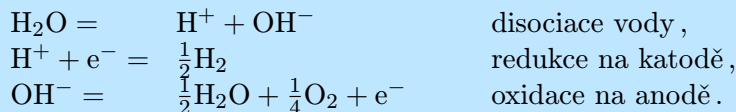
Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Při elektrolýze vody dochází k následujícím reakcím:



Nábojem 1 F se vyloučilo  $1/2$  mol  $\text{H}_2$  a  $1/4$  mol  $\text{O}_2$ , tedy  $3/4$  mol třaskavého plynu. Ze stavové rovnice ideálního plynu dostaneme

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{3/4 \cdot 8,314 \cdot 300}{100} = 18,706 \text{ dm}^3.$$

#### 11.2.4. Převodová čísla

Při elektrolýze přenášejí elektrický náboj v elektrolytu kationty i anionty; množství přeneseného náboje je však rozdílné. **Převodové číslo kationtu**  $t^+$  je definováno jako podíl velikosti náboje přeneseného kationty  $Q^+$  a velikosti celkového náboje  $Q = Q^+ + Q^-$

$$t^+ = \frac{Q^+}{Q}. \quad (11.11)$$

Obdobně je definováno **převodové číslo aniontu**

$$t^- = \frac{Q^-}{Q}. \quad (11.12)$$

Je zřejmé, že

$$t^+ + t^- = 1. \quad (11.13)$$

Množství přeneseného náboje souvisí s rychlostí, jakou se ionty pohybují elektrolytem. Platí

$$t^+ = \frac{v^+}{v^+ + v^-}, \quad t^- = \frac{v^-}{v^+ + v^-}, \quad (11.14)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 389 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $v^+$  je rychlost kationtu a  $v^-$  rychlost aniontu.

Rychlost iontů závisí v roztoku o dané koncentraci, teplotě a tlaku na napětí mezi elektrodami a na vzdálenosti mezi nimi. Čím vyšší je napětí, a čím blíže jsou elektrody, tím je rychlost iontů vyšší. **Pohyblivost iontu** je definována jako rychlost při potenciálním spádu 1 V/m

$$u^+ = \frac{\ell}{E}v^+, \quad u^- = \frac{\ell}{E}v^-, \quad (11.15)$$

kde  $u^+$  je pohyblivost kationtu,  $u^-$  pohyblivost aniontu,  $E$  napětí a  $\ell$  vzdálenost mezi elektrodami. Mezi převodovými čísly a pohyblivostmi iontů platí stejné vztahy jako (11.14)

$$t^+ = \frac{u^+}{u^+ + u^-}, \quad t^- = \frac{u^-}{u^+ + u^-}. \quad (11.16)$$

Vztahy (11.11) – (11.16) lze snadno rozšířit na případy, kdy je v elektrolytu více druhů aniontů a kationtů. Například zobecněním rovnice (11.13) je

$$\sum_i t_i^+ + \sum_j t_j^- = 1. \quad (11.17)$$

Převodová čísla a pohyblivosti iontů závisejí na koncentraci elektrolytu, teplotě a (v malé míře) na tlaku.

### 11.2.5. Koncentrační změny při elektrolýze

V důsledku nestejné rychlosti iontů dochází při elektrolýze ke změnám koncentrace v okolí elektrod. Jestliže se ionty na elektrodě vylučují, dochází k úbytku jejich koncentrace v okolí opačné elektrody, jestliže ionty na elektrodě reagují tak, že se vracejí do roztoku, dochází k přírůstku jejich koncentrace v okolí dané elektrody. Přitom je vždy zachována podmínka lokální elektroneutality, vztah (11.3).

## 11.2.6. Hittorfova metoda určování převodových čísel

Na měření změn koncentrace je založena Hittorfova metoda určování převodových čísel. Budeme uvažovat elektrolyt, disociující na ionty podle vztahu (11.1). Nádobu s elektrolytem rozdělíme na dvě části: anodový prostor a katodový prostor. Označíme symbolem  $\Delta n_A$  změnu látkového množství elektrolytu v anodovém prostoru (látkové množství po ukončení elektrolýzy mínus látkové množství před započítáním elektrolýzy). Obdobně označíme symbolem  $\Delta n_K$  změnu látkového množství elektrolytu v katodovém prostoru. Pro převodová čísla platí některé z následujících vztahů:

$$t^+ = -\frac{z^+ \nu^+ \Delta n_A}{Q/F}, \quad (11.18)$$

$$t^+ = \frac{z^+ \nu^+ \Delta n_K}{Q/F}, \quad (11.19)$$

$$t^- = -\frac{z^- \nu^- \Delta n_K}{Q/F}, \quad (11.20)$$

$$t^- = \frac{z^- \nu^- \Delta n_A}{Q/F}. \quad (11.21)$$

- Vztah (11.18) použijeme tehdy, když se kation na katodě vylučuje.
- Vztah (11.19) použijeme tehdy, když kation na katodě reaguje a vrací se zpět do elektrolytu.
- Vztah (11.20) použijeme tehdy, když se anion na anodě vylučuje.
- Vztah (11.21) použijeme tehdy, když anion na anodě reaguje a vrací se zpět do elektrolytu.

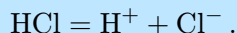
### Poznámka:

Hittorfova metoda není přímo použitelná, jestliže vznikají při reakcích na elektrodách ionty, v původním elektrolytu nepřítomné. Například při elektrolýze chloridu sodného vznikají ionty  $\text{OH}^-$ . Ty se spolu s původně přítomnými ionty  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  zúčastňují na přenosu náboje. Hittorfovou metodou pak nelze určit podíl náboje přeneseného anionty  $\text{Cl}^-$  a anionty  $\text{OH}^-$ .

### Příklad:

Při elektrolýze  $\text{HCl}$  prošel systémem náboj  $Q = 1 \text{ F}$ . Převodové číslo kationtu  $\text{H}^+$  je  $t^+ = 0,82$ . Určete změny koncentrace v anodovém a v katodovém prostoru.

**Řešení:** Kyselina chlorovodíková disociuje na ionty podle reakce



Platí tedy  $z^+ = \nu^+ = z^- = \nu^- = 1$ . Oba ionty se na elektrodách vylučují. Platí tedy vztahy (11.18) a (11.20). Z prvního z nich dostáváme

$$\Delta n_A = -t^+ \frac{Q/F}{z^+ \nu^+} = -0,82 \text{ mol}.$$

V anodovém prostoru došlo k úbytku 0,82 molů kyseliny chlorovodíkové. Nyní nejprve ze vztahu (11.13) vypočteme převodové číslo aniontu

$$t^- = 1 - t^+ = 1 - 0,82 = 0,18.$$



Nakonec ze vztahu (11.20) vypočteme

$$\Delta n_K = -t^- \frac{Q/F}{z^- \nu^-} = -0,18 \text{ mol.}$$

V katodovém prostoru došlo k úbytku 0,18 molů kyseliny chlorovodíkové.



[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



Strana 393 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

## 11.3. Elektrická vodivost elektrolytů

V elektrolytech, stejně jako ve vodičích prvního druhu, platí Ohmův zákon

$$R = \frac{E}{I}, \quad (11.22)$$

kde  $R$  je odpor,  $E$  napětí a  $I$  elektrický proud.

### Poznámka:

Přesněji, Ohmův zákon platí v případech, kdy nedochází k polarizaci elektrod, viz

**11.9.** K potlačení vlivu polarizace se při měření odporu používá střídavý proud.

### 11.3.1. Měrný odpor a měrná vodivost

**Měrný odpor** (též rezistivita)  $\rho$  je odpor vodiče jednotkové délky a jednotkového průřezu. Je definován vztahem

$$\rho = R \frac{A}{\ell}, \quad (11.23)$$

kde  $A$  je průřez a  $\ell$  délka vodiče.

Hlavní jednotka:  $\Omega \cdot \text{m}$ .

**Měrná vodivost** (též konduktivita)  $\kappa$  je převrácenou hodnotou měrného odporu

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (11.24)$$

Hlavní jednotka:  $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

### Příklad:

V roztoku chloridu draselného byl změřen odpor  $R = 100 \Omega$ . Plocha každé z elektrod byla  $4 \text{ cm}^2$ , vzdálenost mezi elektrodami  $2 \text{ cm}$ . Vypočítejte měrnou vodivost.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 394 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Ze vztahů (11.23) a (11.24) dostaneme

$$\kappa = \frac{\ell}{R A} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{100 \cdot 4 \cdot 10^{-4}} = 0,5 \text{ S m}^{-1}.$$

### 11.3.2. Konstanta vodivostní nádoby

Výpočet měrné vodivosti ze vztahů (11.23) a (11.24) je u elektrolytů nepraktický, vzhledem k potížím při určování přesných hodnot plochy elektrod  $A$  a vzdálenosti mezi nimi  $\ell$ . Proto se měrná vodivost obvykle počítá ze vztahu

$$\kappa = \frac{C}{R}. \quad (11.25)$$

Veličina  $C$  se nazývá **konstanta vodivostní nádoby** a určuje se kalibrací.  
Hlavní jednotka:  $\text{m}^{-1}$ .

#### Příklad:

Měrná vodivost roztoku chloridu draselného o koncentraci  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  je  $\kappa = 1,288 \text{ S/m}$ . Ve vodivostní nádobě byl změřen odpor tohoto roztoku a zjištěna hodnota  $R = 220 \Omega$ . Vypočtěte konstantu vodivostní nádoby.

**Řešení:** Z rovnice (11.25) dostaneme

$$C = R \kappa = 220 \cdot 1,228 = 540,9 \text{ m}^{-1}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 395 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 11.3.3. Molární elektrická vodivost

Molární elektrická vodivost  $\Lambda$  (dále jen molární vodivost) je definována vztahem

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}, \quad (11.26)$$

kde  $c$  je koncentrace elektrolytu v jednotkách  $\text{mol}/\text{m}^3$ .

Hlavní jednotka:  $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ .

#### Příklad:

Odpor roztoku síranu měďnatého o koncentraci  $c = 0,02 \text{ mol}/\text{dm}^3$  byl  $R = 1440 \Omega$  a konstanta vodivostní nádoby  $C = 541 \text{ m}^{-1}$ . Vypočtěte molární vodivost roztoku.

**Řešení:** Nejprve určíme měrnou vodivost ze vztahu (11.25)

$$\kappa = \frac{541}{1440} = 0,3757 \text{ S}/\text{m}.$$

Potom vypočteme ze vztahu (11.26) molární vodivost, přičemž nezapomeneme převést údaj o molární koncentraci do soustavy SI

$$\Lambda = \frac{0,3757}{0,02 \cdot 10^3} = 187,8 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2/\text{mol}.$$

Molární vodivost závisí na koncentraci, teplotě a tlaku. Závislosti na koncentraci se zabýváme v 11.3.7. S teplotou  $\Lambda$  zpravidla roste. Závislost na tlaku je velmi malá a obvykle se zanedbává.

### 11.3.4. Kohlrauschův zákon o nezávislém putování iontů

Molární vodivost při nekonečném zředění  $\Lambda_\infty$  je definována vztahem

$$\Lambda_\infty = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda. \quad (11.27)$$

$$\Lambda_{\infty} = \nu^+ \Lambda_{\infty}^+ + \nu^- \Lambda_{\infty}^-, \quad (11.28)$$

kde  $\Lambda_{\infty}^+$  je **molární vodivost kationtu při nekonečném zředění** a  $\Lambda_{\infty}^-$  je **molární vodivost aniontu při nekonečném zředění**. Vztah (11.28) se nazývá **Kohlrauschovým zákonem o nezávislém putování iontů**. Je vyjádřením skutečnosti, že se ionty v nekonečně zředěném roztoku navzájem neovlivňují, viz 11.1.6.

Molární vodivosti iontů při nekonečném zředění lze najít v tabulkách. Z jejich hodnot se pomocí vztahu (11.28) počítají molární vodivosti elektrolytů při nekonečném zředění.

#### Poznámka:

Pojem molární vodivost se často používá i pro vodivost vztaženou na jednotkovou koncentraci zlomků molekul a iontů obsahujících jeden kladný nebo záporný náboj (např.  $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1/3 \text{Fe}^{3+}$ ,  $1/6 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ), který bývá ve starší literatuře označován jako **ekvivalentová vodivost**  $\Lambda_e$  a **ekvivalentové vodivosti iontů**. Ty jsou definované vztahy

$$\Lambda_e = \frac{\Lambda}{z^+ \nu^+} = \frac{\Lambda}{z^- \nu^-}, \quad \Lambda_{e,\infty}^+ = \frac{\Lambda_{\infty}^+}{z^+}, \quad \Lambda_{e,\infty}^- = \frac{\Lambda_{\infty}^-}{z^-}. \quad (11.29)$$

Tedy např.  $\Lambda_e(1/3 \text{Fe}^{3+}) = (1/3) \Lambda(\text{Fe}^{3+})$  a  $\Lambda_e(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = (1/2) \Lambda(\text{H}_2\text{SO}_4)$ . Kohlrauschův zákon o nezávislém putování iontů má pak tvar

$$\Lambda_{e,\infty} = \Lambda_{e,\infty}^+ + \Lambda_{e,\infty}^-. \quad (11.30)$$

Je třeba dávat pozor na to, zda jsou v tabulkách molární nebo ekvivalentové vodivosti.

### 11.3.5. Molární vodivost a stupeň disociace

Mezi molární vodivostí, stupněm disociace a pohyblivostmi iontů platí relace

$$\Lambda = \alpha F (\nu^+ z^+ u^+ + \nu^- z^- u^-) . \quad (11.31)$$

Použijeme-li tentýž vztah při nekonečném zředění, kde  $\alpha = 1$ , a zanedbáme závislost pohyblivostí iontů na koncentraci, dostaneme **Arrheniův vztah** pro stupeň disociace

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} . \quad (11.32)$$

### 11.3.6. Molární vodivost a převodová čísla

Při nekonečném zředění platí následující vztahy

$$\Lambda_{\infty}^+ = F z^+ u^+ , \quad \Lambda_{\infty}^- = F z^- u^- . \quad (11.33)$$

Jejich spojením s (11.16) dostaneme vztahy pro převodová čísla při nekonečném zředění

$$t_{\infty}^+ = \frac{\nu^+ \Lambda_{\infty}^+}{\Lambda_{\infty}} , \quad t_{\infty}^- = \frac{\nu^- \Lambda_{\infty}^-}{\Lambda_{\infty}} . \quad (11.34)$$

### 11.3.7. Závislost molární vodivosti na koncentraci

Molární vodivost s rostoucí koncentrací elektrolytu zpravidla klesá. U silných elektrolytů je přibližně lineární funkcí odmocniny z koncentrace

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - a \sqrt{c} . \quad (11.35)$$

kde  $a$  je kladné číslo závislé na teplotě. Pro slabé elektrolyty tento vztah neplatí.

#### Poznámka:

Ze změřené závislosti  $\Lambda$  na  $c$  lze zjistit, je-li elektrolyt silný, či slabý.

## 11.4. Chemický potenciál, aktivita a aktivní koeficient v roztocích elektrolytů

Tato podkapitola se zabývá popisem termodynamického chování roztoků elektrolytů v nepřítomnosti vnějšího elektrického pole. Soustředíme se v ní na popis chemického potenciálu, aktivit a aktivních koeficientů.

Roztoky elektrolytů jsou speciálním případem směsí, jejich složky lze rozdělit do tří skupin:

1. *Rozpouštědlo*, nejčastěji voda. Veličiny rozpouštědla budeme značit indexem 1.
2. *Nedisociovaný elektrolyt*, například nedisociované molekuly slabé kyseliny. Tato složka chybí v roztocích silných elektrolytů.
3. *Ionty*.

### 11.4.1. Standardní stavy

#### Rozpouštědlo

Pro chemický potenciál rozpouštědla se volí standardní stav čisté látky za teploty a tlaku systému, (viz rovnice (6.72) a oddíl 6.5.3). Pro aktivitu rozpouštědla  $a_1$  platí rovnice (6.100),  $a_1 = x_1 \gamma_1$ , kde  $x_1$  je molární zlomek rozpouštědla a  $\gamma_1$  jeho aktivní koeficient.

#### Poznámka:

Někdy se k termodynamickému popisu neideálního chování rozpouštědla používá místo aktivního koeficientu osmotický koeficient, definovaný v 6.5.5.

Aktivitu rozpouštědla budeme, pokud nebude řečeno jinak, aproximovat jedničkou

$$a_1 = 1. \quad (11.36)$$

Rozpouštědlo je totiž obvykle přítomno ve velkém přebytku; chová se proto téměř jako čistá látka.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 399 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Nedisociovaný elektrolyt

Volí se standardní stav jednotkové molární koncentrace,  $c_{st} = 1 \text{ mol/dm}^3$ , (viz **6.5.3**), nebo standardní stav jednotkové molality,  $m_{st} = 1 \text{ mol/kg}$ , (viz **6.5.3**). V prvním případě se definuje aktivitní koeficient vztahem, viz rovnice (6.102),  $a_i^{[c]} = \frac{c_i}{c_{st}} \gamma_i^{[c]}$ , ve

druhém případě vztahem, viz rovnice (6.103),  $a_i^{[m]} = \frac{m_i}{m_{st}} \gamma_i^{[m]}$ .

U vodných roztoků elektrolytů za pokojových teplot je molární koncentrace v jednotkách  $\text{mol/dm}^3$  přibližně rovna molalitě. Potom také příslušné aktivity a aktivitní koeficienty jsou si přibližně rovny.

### Příklad:

Koncentrace vodného roztoku kyseliny octové je  $c = 0,3334 \text{ mol/dm}^3$ . Hustota roztoku je při  $t = 20^\circ \text{C}$  rovna  $\rho = 1,0012 \text{ kg/dm}^3$ . Molární hmotnost kyseliny je  $M = 60,05 \text{ g/mol}$ . Vypočtete molalitu kyseliny octové.

**Řešení:** Hmotnost  $1 \text{ dm}^3$  roztoku  $m = \rho = 1,0012 \text{ kg}$ ; hmotnost kyseliny octové je  $m_k = cM = 0,3334 \cdot 60,05 = 20,024 \text{ g} = 0,020 \text{ kg}$ . Hmotnost vody je tedy  $m_{H_2O} = m - m_k = 1,0012 - 0,020 = 0,9812 \text{ kg}$ . Z definice molality, viz **1.6.5**, plyne

$$\underline{m}_k = \frac{n_k}{m_{H_2O}} = \frac{0,3334}{0,9812} = 0,34 \text{ mol/kg}.$$

Vidíme, že rozdíl mezi molalitou a molární koncentrací je zde zanedbatelný.

V nekonečně zředěném roztoku platí

$$\gamma_i^{[c]} = \gamma_i^{[m]} = 1. \quad (11.37)$$

Ve zředěných roztocích se aktivitní koeficienty nedisociovaného elektrolytu liší od jedničky obvykle o méně než 10%. Proto je většinou budeme pokládat za jednotkové.

Symbolika : Z důvodů zjednodušení zápisu budeme u aktivit a aktivitních koeficientů vynechávat horní index [c] nebo [m], pokud bude z kontextu zřejmé, o který ze standardních stavů jde.



## Ionty

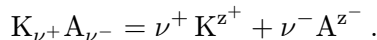
Pro ionty v roztoku se volí stejné standardní stavy jako pro nedisociovaný elektrolyt (tj. jednotkové molární koncentrace nebo jednotkové molality). Pro nekonečně zředěný roztok platí (11.37).

### Poznámka:

Významný rozdíl mezi popisem nedisociované látky a iontů spočívá v tom, že aktivní koeficienty iontů se značně liší od jedničky i ve zředěných roztocích.

## 11.4.2. Střední molalita, koncentrace, aktivita a aktivní koeficient

Uvažujme silný elektrolyt o molalitě  $\underline{m}$ , který disociuje na ionty podle rovnice (11.1)



Střední molalita iontů  $\underline{m}_{\pm}$  je definována vztahem

$$\underline{m}_{\pm} = \left[ (\underline{m}^+)^{\nu^+} (\underline{m}^-)^{\nu^-} \right]^{\frac{1}{\nu}}, \quad (11.38)$$

kde  $\nu = \nu^+ + \nu^-$ ,  $\underline{m}^+ = \nu^+ \underline{m}$  a  $\underline{m}^- = \nu^- \underline{m}$ . Odtud plyne

$$\underline{m}_{\pm} = \underline{m} \left[ (\nu^+)^{\nu^+} (\nu^-)^{\nu^-} \right]^{\frac{1}{\nu}}. \quad (11.39)$$

Obdobně je definována střední koncentrace  $c_{\pm}$ , střední aktivity  $a_{\pm}^{[c]}$ ,  $a_{\pm}^{[m]}$  a střední aktivní koeficienty  $\gamma_{\pm}^{[c]}$ ,  $\gamma_{\pm}^{[m]}$

$$c_{\pm} = \left[ (c^+)^{\nu^+} (c^-)^{\nu^-} \right]^{\frac{1}{\nu}}, \quad a_{\pm} = \left[ (a^+)^{\nu^+} (a^-)^{\nu^-} \right]^{\frac{1}{\nu}}, \quad \gamma_{\pm} = \left[ (\gamma^+)^{\nu^+} (\gamma^-)^{\nu^-} \right]^{\frac{1}{\nu}}. \quad (11.40)$$

### Poznámka:

Střední aktivity a střední aktivitní koeficienty se zavádějí z toho důvodu, že aktivity a aktivitní koeficienty iontů jsou experimentálně nedostupné.

### Příklad:

Uvažujme roztok síranu hlinitého o molalitě 0,2 mol/kg. Vypočtěte střední molalitu  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a napište vztahy pro střední aktivitu a střední aktivitní koeficient.

**Řešení:** Pro molality iontů platí

$$\underline{m}^+ = \nu^+ \underline{m} = 2 \cdot 0,2 = 0,4, \quad \underline{m}^- = \nu^- \underline{m} = 3 \cdot 0,2 = 0,6.$$

Ze vztahu (11.38) dostaneme

$$\underline{m}_{\pm} = (0,4^2 \cdot 0,6^3)^{1/5} = 0,51.$$

Stejný výsledek dostaneme ze vztahu (11.39). Vyzkoušejte!

Ze vztahů (11.40) plyne

$$a_{\pm} = \left[ (a^+)^2 (a^-)^3 \right]^{1/5},$$

$$\gamma_{\pm} = \left[ (\gamma^+)^2 (\gamma^-)^3 \right]^{1/5}.$$

## 11.4.3. Iontová síla roztoku

Iontová síla roztoku  $I$  je definována vztahem

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \underline{m}_i z_i^2, \quad (11.41)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 402 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $m_i$  je molalita iontů  $i$  v roztoku a  $z_i$  je náboj iontu. Sčítá se přes všechny druhy iontů přítomné v roztoku. Je-li složení roztoku uváděno v molárních koncentracích, aproximuje se iontová síla vztahem

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2. \quad (11.42)$$

### Příklad:

Vypočtěte iontovou sílu

a) roztoku  $\text{FeCl}_3$  o molalitě  $m = 0,1$  mol/kg,

b) roztoku obsahujícího  $\text{KCl}$  o molalitě  $0,1$  mol/kg a  $\text{CuCl}_2$  o molalitě  $0,2$  mol/kg.

**Řešení:** Ad a) Z látkové bilance plyne, že molalita železitých iontů je  $0,1$  mol/kg a molalita chloridových iontů je  $3 \cdot 0,1 = 0,3$  mol/kg. Z rovnice (11.41) dostaneme

$$I = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 3^2 + 0,3 \cdot 1^2) = 0,6 \text{ mol/kg}.$$

Ad b) Z látkové bilance plyne, že molalita draselných iontů je  $0,1$  mol/kg, molalita měďnatých iontů je  $0,2$  mol/kg a molalita chloridových iontů je  $0,1 + 2 \cdot 0,2 = 0,5$  mol/kg. Z rovnice (11.41) dostaneme

$$I = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2 + 0,5 \cdot 1^2) = 0,7 \text{ mol/kg}.$$

### 11.4.4. Debyeův - Hückelův limitní zákon

Na základě teoretického modelu zředěného roztoku silného elektrolytu odvodili Debye a Hückel vztah pro výpočet aktivitního koeficientu iontu  $i$

$$\ln \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}, \quad (11.43)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 403 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $z_i$  je nábojové číslo iontu a  $I$  iontová síla roztoku. Pro parametr  $A$  platí

$$A = \frac{e^3 N_A^2 \sqrt{2/\rho_1}}{8\pi(\epsilon_0 \epsilon_r RT)^{3/2}}, \quad (11.44)$$

kde  $e$  je absolutní hodnota náboje elektronu,  $N_A$  Avogadrova konstanta,  $\epsilon_0$  permitivita vakua,  $\epsilon_r$  relativní permitivita rozpouštědla a  $\rho_1$  hustota rozpouštědla. Ze vztahu je zřejmé, že parametr  $A$  závisí jen na vlastnostech rozpouštědla a nikoliv na vlastnostech iontů. Rovnice (11.43) se nazývá **limitním Debyeovým - Hückelovým vztahem** pro aktivitní koeficient iontu. Lze ji použít i pro ionty ve směsi elektrolytů.

#### Příklad:

Hustota vody při teplotě 298,15 K a standardním tlaku je 997,07 kg/m<sup>3</sup>, její relativní permitivita 78,303, permitivita vakua 8,8542 · 10<sup>-12</sup> C<sup>2</sup>N<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> a velikost náboje elektronu 1,602 · 10<sup>-19</sup>C. Vypočítejte hodnotu parametru  $A$  pro vodu při dané teplotě a tlaku.

**Řešení:** Dosazením do (11.44) dostaneme

$$\begin{aligned} A &= \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^3 \cdot (6,022 \cdot 10^{23})^2 \sqrt{2/997,07}}{8 \cdot 3,1416 \cdot (8,8542 \cdot 10^{-12} \cdot 78,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15)^{3/2}} \\ &= 1,1762(\text{kg/mol})^{1/2}. \end{aligned}$$

Spojením rovnic (11.2), (11.40) a (11.43) dostaneme Debyeův-Hückelův vztah pro střední aktivitní koeficient

$$\ln \gamma_{\pm} = -Az^{+}z^{-}\sqrt{I}. \quad (11.45)$$

Vztahy (11.43) a (11.45) dobře vystihují experimentální hodnoty aktivitních koeficientů ve zředěných roztocích, kde  $I < 0,01$  mol/kg. Při vyšších iontových silách roztoku selhávají.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 404 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Vypočtete aktivitní koeficienty iontů a střední aktivitní koeficienty v roztoku obsahujícím 0,004 mol HCl a 0,002 mol CaCl<sub>2</sub> v 1 kg vody při teplotě 25<sup>0</sup>C, kdy

$$A = 1,1762 \left( \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right)^{1/2}.$$

**Řešení:** Nejprve ze zadání a látkové bilance určíme molality iontů. Dostaneme

$$\underline{m}_{H^+} = 0,004, \underline{m}_{Ca^{2+}} = 0,002, \underline{m}_{Cl^-} = 0,004 + 2 \cdot 0,002 = 0,008 \text{ mol/kg}.$$

Vypočteme z (11.41) iontovou sílu roztoku

$$I = \frac{1}{2} (0,004 \cdot 1^2 + 0,002 \cdot 2^2 + 0,008 \cdot 1^2) = 0,01 \text{ mol/kg}.$$

Aktivitní koeficienty iontů vypočteme z (11.43)

$$\gamma_{H^+} = 0,889, \gamma_{Ca^{2+}} = 0,624, \gamma_{Cl^-} = 0,889.$$

Střední aktivitní koeficienty HCl a CaCl<sub>2</sub> vypočteme z výsledků pro aktivitní koeficienty iontů a vztahu (11.40)

$$\gamma_{\pm, HCl} = (0,889 \cdot 0,889)^{1/2} = 0,889,$$

$$\gamma_{\pm, CaCl_2} = (0,624 \cdot 0,889^2)^{1/3} = 0,790.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 405 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 11.4.5. Aktivitní koeficienty při vyšších koncentracích

Bylo navrženo několik semiempirických rozšíření rovnice (11.45) pro oblast vyšších hodnot iontové síly, například

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{Az^{+}z^{-}\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + Bz^{+}z^{-}I, \quad (11.46)$$

kde  $B$  závisí jak na povaze rozpouštědla, tak na povaze iontů.

## 11.5. Disociace v roztocích slabých elektrolytů

Tato podkapitola se zabývá disociací slabých kyselin, zásad a jejich solí. Nejde o nic jiného, než o aplikaci teorie chemické rovnováhy na roztoky elektrolytů.

### 11.5.1. Některé obecné poznámky

Při řešení disociačních rovnováh se řídíme následujícími pravidly:

1. Aktivita vody se považuje za jednotkovou, pro aktivitu nedisociovaného elektrolytu a aktivity iontů se volí standardní stav jednotkové koncentrace, viz **11.4.1**.
2. Aktivitní koeficient nedisociovaného elektrolytu se v převážné většině výpočtů pokládá za jednotkový. Uvažujeme jej jen při velmi přesných výpočtech; pak však musíme znát jeho závislost na koncentraci.
3. Aktivitní koeficienty iontů:
  - při méně přesných výpočtech je pokládáme za jednotkové,
  - je-li iontová síla roztoku  $I < 0,01$ , počítáme je z Debyeova-Hückelova vztahu,
  - je-li vyšší, musíme znát jejich závislost na iontové síle nebo na koncentraci.
4. V případech, kdy koncentrace vodíkových iontů je řádově srovnatelná s jejich koncentrací v čisté vodě, musíme při řešení chemické rovnováhy uvažovat též rovnici (11.47) pro disociaci vody.

### 11.5.2. Iontový součin vody

Voda disociuje podle reakce



Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 407 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Rovnovážná konstanta této reakce se nazývá **iontovým součinem vody**  $K_v$ . Platí pro ni

$$K_v = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{c_{H^+} c_{OH^-} \gamma_{\pm}^2}{c_{st}^2}, \quad (11.48)$$

kde aktivitu vody jsme položili rovnu jedné.

Iontový součin vody závisí na teplotě a tlaku. Při teplotě 298,15 K a standardním tlaku 101,325 kPa je  $K_v = 1,005 \cdot 10^{-14}$ . Tato velmi nízká hodnota dovoluje zjednodušit rovnici na

$$K_v = \frac{c_{H^+} c_{OH^-}}{c_{st}^2}. \quad (11.49)$$

#### Poznámka:

Vztah (11.49) lze použít jen pro čistou vodu. Jsou-li v ní další ionty, musíme uvažovat aktivitní koeficienty a použít vztah (11.48).

Pro závislost iontového součinu vody na teplotě platí, viz rovnice (8.18),

$$\left( \frac{\partial \ln K_v}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^{st}}{RT^2}, \quad (11.50)$$

kde  $\Delta H_r^{st}$  je standardní reakční entalpie disociace vody. Ta je až na znaménko rovna entalpií neutralizace silné kyseliny silnou zásadou

$$\Delta H_r^{st} = -\Delta H_{neutr}^{st}. \quad (11.51)$$

#### Příklad:

Vypočítejte iontový součin vody při standardním tlaku a teplotách 0°C a 100°C. Předpokládejte, že reakční entalpie nezávisí v daném intervalu teplot na teplotě a je rovna  $\Delta H_r^{st} = 56500 \text{ J/mol}$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 408 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



**Řešení:** Integrací rovnice (11.50) dostaneme

$$\begin{aligned}\ln K_v(T) &= \ln K_v(298,15) + \frac{\Delta H_r^{st}}{R} \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right) \\ &= \ln (1,005 \cdot 10^{-14}) + \frac{56500}{8,314} \left( \frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right).\end{aligned}$$

Pro  $T = 273,15$  K dostaneme

$$K_v(273,15) = 1,25 \cdot 10^{-15}$$

a pro  $T = 373,15$  K

$$K_v(373,15) = 9,81 \cdot 10^{-13}.$$

Z výsledků vidíme, že iontový součin vody značně závisí na teplotě. Ve zkoumaném intervalu teplot vzrostl 785 krát!

Závislost iontového součinu na tlaku je malá; projevuje se jen při extrémně vysokých tlacích.

### 11.5.3. Disociace slabé jednosytné kyseliny

Slabá jednosytná kyselina HA disociuje podle rovnice



Rovnovážná konstanta této reakce se nazývá **disociační konstantou kyseliny**. Platí pro ni

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-} \gamma_{\pm}^2}{c_{\text{HA}} \gamma_{\text{HA}}} \frac{1}{c_{st}} . \quad (11.53)$$

Jestliže v systému neuvažujeme žádnou další reakci (např. disociaci vody), můžeme složení rovnovážné směsi vyjádřit pomocí stupně disociace:

$c_{HA} = (1 - \alpha)c$ ,  $c_{H^+} = \alpha c$ ,  $c_{A^-} = \alpha c$ . Rovnici (11.53) lze pak zapsat ve tvaru

$$K = \frac{\alpha^2 c \gamma_{\pm}^2}{(1 - \alpha) \gamma_{HA} c_{st}}, \quad (11.54)$$

kde  $c$  je počáteční koncentrace kyseliny.

### Příklad:

Stupeň disociace kyseliny octové o koncentraci  $c = 0,0025 \text{ mol/dm}^3$  je  $\alpha = 0,0825$ .

Vypočítejte disociační konstantu kyseliny

a) za předpokladu, že  $\gamma_{HA} = \gamma_{\pm} = 1$ ,

b) za předpokladu, že  $\gamma_{HA} = 1$  a  $\gamma_{\pm} = 0,983$ , což je odhad ze vztahu (11.45).

c) Porovnejte oba výsledky.

**Řešení:** Dosazením do vztahu (11.54) dostaneme:

ad a)

$$K = \frac{0,0825^2 \cdot 0,0025 \cdot 1^2}{(1 - 0,0825) \cdot 1} = 1,85 \cdot 10^{-5},$$

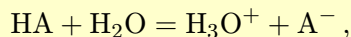
ad b)

$$K = \frac{0,0825^2 \cdot 0,0025 \cdot 0,983^2}{(1 - 0,0825) \cdot 1} = 1,79 \cdot 10^{-5}.$$

Ad c) Zanedbáme-li vliv aktivitních koeficientů, bude v tomto případě chyba v disociační konstantě asi 3%.

### Poznámka:

Disociaci slabé kyseliny, rovnici (11.52) můžeme psát i jinak



Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 410 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

viz poznámka v oddíle **11.1.2**. Potom pro disociační konstantu máme

$$K = \frac{c_{H_3O^+} c_{A^-} \gamma_{\pm}^2}{a_{H_2O} c_{HA} \gamma_{HA}} \frac{1}{c_{st}}.$$

Pro  $a_{H_2O} = 1$ , což platí prakticky vždy, je tento vztah totožný s rovnicí (11.53), neboť  $c_{H_3O^+} = c_{H^+}$ .

#### 11.5.4. Disociace slabé jednosytné zásady

Slabá jednosytná zásada BOH disociuje podle rovnice



Rovnovážná konstanta této reakce se nazývá **disociační konstantou zásady**, pro kterou platí

$$K = \frac{c_{B^+} c_{OH^-} \gamma_{\pm}^2}{c_{BOH} \gamma_{BOH}} \frac{1}{c_{st}} . \quad (11.56)$$

Neuvažujeme-li příspěvek iontů vzniklých disociací vody ke koncentraci vodíkových iontů, můžeme rovnici (11.56) přepsat do tvaru

$$K = \frac{\alpha^2 c \gamma_{\pm}^2}{(1 - \alpha) \gamma_{BOH}} \frac{1}{c_{st}}, \quad (11.57)$$

kde  $c$  je počáteční koncentrace zásady a  $\alpha$  stupeň disociace.

#### 11.5.5. Disociace slabých vícesytných kyselin a zásad

Slabá dvojsytná kyselina  $H_2A$  disociuje do prvního stupně podle rovnice



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **411** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

a do druhého stupně podle rovnice



Označíme-li rovnovážnou konstantu první reakce  $K_1$  a druhé  $K_2$ , platí

$$K_1 = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HA}^-} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HA}^-}}{c_{\text{H}_2\text{A}} \gamma_{\text{H}_2\text{A}}} \frac{1}{c_{\text{st}}} , \quad (11.60)$$

$$K_2 = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^{2-}} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^{2-}}}{c_{\text{HA}^-} \gamma_{\text{HA}^-}} \frac{1}{c_{\text{st}}} . \quad (11.61)$$

#### Poznámka:

V oblasti koncentrací, kdy platí Debyeův-Hückelův limitní vztah, je

$$\gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{HA}^-} , \quad \gamma_{\text{A}^{2-}} = \gamma_{\text{H}^+}^4 .$$

#### Poznámka:

V případech, kdy  $K_1 \gg K_2$  (rozdíly v hodnotách disociačních konstant jsou 3 a více řádů) není třeba disociaci do druhého a vyšších stupňů uvažovat. Totéž platí pro dvojsytné zásady. Podobně zanedbáváme disociaci do vyšších stupňů u vícesytných kyselin a zásad.

### 11.5.6. Disociace silných vícesytných kyselin a zásad

Silná dvojsytná kyselina  $\text{H}_2\text{A}$  disociuje do prvního stupně úplně



a do druhého stupně do ustavení rovnováhy



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 412 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Pro disociační konstantu reakce (11.63) platí

$$K = \frac{c_{H^+} c_{A^{2-}} \gamma_{\pm}^4}{c_{HA^-}} \frac{1}{c_{st}}, \quad (11.64)$$

kde, v souladu s Debyeovým-Hückelovým limitním vztahem, předpokládáme že  $\gamma_{H^+} = \gamma_{HA^-} = \gamma_{\pm}$  a  $\gamma_{A^{2-}} = \gamma_{\pm}^4$ .

Neuvažujeme-li v roztoku žádné jiné ionty než ty, které vznikly reakcemi (11.62) a (11.63), můžeme rovnici (11.64) přepsat na

$$K = \frac{c\alpha(1+\alpha)\gamma_{\pm}^4}{1-\alpha} \frac{1}{c_{st}}, \quad (11.65)$$

kde  $c$  je počáteční koncentrace kyseliny a  $\alpha$  stupeň disociace aniontu  $HA^-$ .

Silná dvojsytná zásada  $B(OH)_2$  disociuje úplně do prvního stupně a do druhého stupně do ustavení rovnováhy:

$$K = \frac{c_{B^{2+}} c_{OH^-} \gamma_{\pm}^4}{c_{BOH^+}} \frac{1}{c_{st}}, \quad (11.66)$$

Platí zde rovněž rovnice (11.65), kde  $c$  je počáteční koncentrace zásady a  $\alpha$  stupeň disociace kationtu  $BOH^+$ .

Vztahy popisující disociaci silných trojsytných a vícesytných kyselin a zásad neuvádíme, dostali bychom je podobným postupem; stačí napsat rovnice pro disociaci do vyšších stupňů a jim odpovídající rovnovážné konstanty.

### 11.5.7. Hydrolýza solí

Hydrolýza je jev, který nastává u solí silných zásad a slabých kyselin (například u octanu sodného), u solí slabých zásad a silných kyselin (například u chloridu amonného) a u solí slabých zásad a slabých kyselin (například u octanu amonného). Tyto soli jsou silnými elektrolyty, proto ve vodných roztocích disociují úplně. Produkty disociace, anion slabé kyseliny  $A^-$  nebo kation slabé zásady  $B^+$ , dále reagují s vodou, až se ustaví **hydrolytická rovnováha**.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 413 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 11.5.8. Hydrolýza soli slabé kyseliny a silné zásady

Označíme-li sůl silné zásady a slabé kyseliny symbolem NaA, probíhají reakce



a



Rovnovážná konstanta reakce (11.68) se nazývá **hydrolytickou konstantou**. Platí pro ni

$$K_h = \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{A}^-} a_{\text{H}_2\text{O}}} . \quad (11.69)$$

U zředěných roztoků se rovnice zjednoduší na

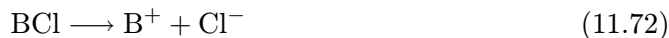
$$K_h = \frac{c_{\text{HA}} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{A}^-} c_{\text{st}}} . \quad (11.70)$$

Mezi hydrolytickou konstantou  $K_h$ , iontovým součinem vody  $K_v$  a disociační konstantou  $K$  slabé kyseliny HA platí vztah

$$K_h = \frac{K_v}{K} . \quad (11.71)$$

### 11.5.9. Hydrolýza soli slabé zásady a silné kyseliny

V roztocích solí slabé zásady a silné kyseliny BCl běží reakce



a



Rovnovážná konstanta reakce (11.73) se rovněž nazývá **hydrolytickou konstantou**. Platí pro ni

$$K_h = \frac{a_{\text{BOH}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{B}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}} . \quad (11.74)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 414 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

U zředěných roztoků se rovnice zjednoduší na

$$K_h = \frac{c_{BOH}c_{H^+}}{c_{B^+}} \frac{1}{c_{st}}. \quad (11.75)$$

Pro hydrolytickou konstantu reakce (11.72) platí rovněž vztah (11.71), kde  $K$  je nyní disociační konstanta slabé zásady.

### 11.5.10. Hydrolyza soli slabé kyseliny a slabé zásady

Sůl slabé jednosytné zásady a slabé jednosytné kyseliny BA je silným elektrolytem a disociuje úplně podle rovnice



V systému běží dvě hydrolytické reakce



Kromě nich je zde třeba ještě uvažovat disociaci vody, reakci (11.47).

Rovnovážnou konstantu reakce (11.77) označíme  $K_{h,1}$  a rovnovážnou konstantu reakce (11.78) označíme  $K_{h,2}$ . Platí

$$K_{h,1} = \frac{a_{H^+}a_{BOH}}{a_{B^+}a_{H_2O}}, \quad (11.79)$$

$$K_{h,2} = \frac{a_{OH^-}a_{HA}}{a_{A^-}a_{H_2O}}. \quad (11.80)$$

U zředěných roztoků se rovnice zjednoduší na

$$K_{h,1} = \frac{c_{H^+}c_{BOH}}{c_{B^+}} \frac{1}{c_{st}}, \quad (11.81)$$

$$K_{h,2} = \frac{c_{OH^-}c_{HA}}{c_{A^-}} \frac{1}{c_{st}}. \quad (11.82)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 415 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Při výpočtech rovnovážného složení řešíme soustavu tří rovnic: (11.81), (11.82) a rovnice (11.49), popisující disociaci vody.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)

Strana 416 z 519

[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)



## 11.6. Výpočty pH

### 11.6.1. Definice pH

Veličina pH je definována vztahem

$$\text{pH} = -\log a_{H^+}, \quad (11.83)$$

kde  $a_{H^+}$  je aktivita vodíkových iontů. Pro praktické výpočty je vhodné rovnici přepsat do tvaru

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{c_{H^+}}{c_{st}} \gamma_{H^+} \right). \quad (11.84)$$

Aktivitní koeficient vodíkových iontů počítáme při nízkých koncentracích z Debyeova-Hückelova vztahu (11.43), při vyšších koncentracích jej nahrazujeme středním aktivitním koeficientem  $\gamma_{\pm}$ .

### 11.6.2. pH vody

pH čisté vody se počítá ze vztahu

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_v, \quad (11.85)$$

kde  $K_v$  je iontový součin vody, viz 11.5.2.

#### Příklad:

Vypočítejte pH čisté vody při standardním tlaku a teplotách 0°C, 25°C a 100°C. Hodnota iontového součinu vody při 25°C je  $1,00 \cdot 10^{-14}$ , hodnoty při ostatních dvou teplotách jsou výsledky příkladu v oddíle 11.5.2.

**Řešení:** Při teplotě 0°C je iontový součin vody  $K_v = 1,25 \cdot 10^{-15}$ . Dosazením do (11.85) dostaneme

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(1,25 \cdot 10^{-15}) = 7,45.$$

Při teplotě  $25^{\circ}\text{C}$  a standardním tlaku je iontový součin vody  $K_v = 1,00 \cdot 10^{-14}$  a

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(1,00 \cdot 10^{-14}) = 7,00.$$

Při teplotě  $100^{\circ}\text{C}$  je iontový součin vody  $K_v = 9,81 \cdot 10^{-13}$  a

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(9,81 \cdot 10^{-13}) = 6,00.$$

#### Poznámka:

V minulosti se voda a vodné roztoky elektrolytů zkoumaly téměř výhradně při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku. Odtud pramení zakořeněná představa, že pH čisté vody je rovno 7. Z výsledků výše uvedeného příkladu je zřejmé, že pH = 7 má voda jen při teplotě  $25^{\circ}\text{C}$  a tlaku 101,325 kPa.

### 11.6.3. pH neutrálního roztoku

Za neutrální se považuje takový vodný roztok soli, který neobsahuje jiné ionty  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$ , než ty, jež vznikly disociací vody. Pro pH neutrálního roztoku platí stejný vztah jako pro pH čisté vody, rovnice (11.85).

#### Příklad:

Vypočítejte pH roztoku NaCl při teplotě  $25^{\circ}\text{C}$  a při tlaku 101,325 kPa.

**Řešení:** Přítomnost chloridu sodného neovlivňuje  $K_v$ , rovnovážnou konstantu reakce (11.47), neboť NaCl je v této reakci inertní složkou, viz 8.5.4. pH je tedy stejné jako u čisté vody za dané teploty a tlaku: 7,00.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 418 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

#### 11.6.4. pH silné jednosytné kyseliny

Pro silnou jednosytnou kyselinu HA platí  $c_{H^+} = c$ , kde  $c$  je koncentrace kyseliny. Potom

$$\text{pH} = -\log(c\gamma_{H^+}/c_{st}). \quad (11.86)$$

##### Příklad:

Vypočtete pH roztoku HCl o koncentraci  $c = 3 \text{ mol/dm}^3$ ; střední aktivitní koeficient je za dané teploty a tlaku roven  $\gamma_{\pm} = 1,316$ .

**Řešení:** Ve vztahu (11.86) aproximujeme aktivitní koeficient vodíkových iontů středním aktivitním koeficientem a dostaneme

$$\text{pH} = -\log(3 \cdot 1,316/1) = -0,596.$$

##### Poznámka:

Z výsledku příkladu je zřejmé, že často slýchané tvrzení, že pH se pohybuje v intervalu od 0 do 14 je nepravdivé. Koncentrované kyseliny mohou mít pH záporné, koncentrované zásady pH vyšší než 14!

Vztah (11.86) platí za předpokladu, že koncentraci vodíkových iontů vzniklých disociací vody můžeme zanedbat. Tento předpoklad selhává jen u roztoků kyselin (a zásad) o extrémně nízké koncentraci.

##### Příklad:

Vypočtete pH roztoku HCl o koncentraci  $c = 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$  při teplotě 298,15 K a standardním tlaku.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 419 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Aktivitní koeficient vodíkových iontů je při tak nízké koncentraci prakticky roven jedné. Kdybychom však použili vztah (11.86), dostali bychom nesmyslný výsledek

$$\text{pH} = -\log(10^{-8} \cdot 1) = 8$$

implikující, že roztok kyseliny solné je zásaditý. Chyba je způsobena zanedbáním koncentrace vodíkových iontů vzniklých reakcí (11.47). Správný postup spočívá v řešení chemické rovnováhy. Koncentrace vodíkových iontů je  $c_{H^+} = 10^{-8} + x$  a koncentrace iontů  $\text{OH}^-$  je  $c_{\text{OH}^-} = x$ , kde  $x$  je koncentrace iontů vzniklých disociací vody. Koncentrace dosadíme do vztahu (11.49) a aktivitní koeficienty položíme rovny jedné

$$K_v = 10^{-14} = (10^{-8} + x)x \quad \implies \quad x = 9,5 \cdot 10^{-8}.$$

Odtud dostaneme správný výsledek

$$c_{H^+} = 10^{-8} + 9,5 \cdot 10^{-8} = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \quad \implies \quad \text{pH} = 6,978.$$

### 11.6.5. pH silné jednosytné zásady

Za předpokladu, že koncentrace iontů  $\text{OH}^-$  vzniklých disociací vody je zanedbatelná, platí pro jednosytnou zásadu  $\text{BOH}$ , že  $c_{\text{OH}^-} = c$ , kde  $c$  je koncentrace zásady. pH je určeno vztahem

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{K_v c_{st}}{c \gamma_{\text{OH}^-}} \right). \quad (11.87)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 420 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 11.6.6. pH silné dvojsytné kyseliny a silné dvojsytné zásady

Pro pH silné dvojsytné kyseliny platí

$$\text{pH} = -\log(c\gamma_{H^+}/c_{st}) - \log(1 + \alpha), \quad (11.88)$$

kde  $c$  je koncentrace kyseliny.  $\alpha$  je stupeň disociace do druhého stupně. Ten dostaneme řešením rovnice (11.65)

$$\alpha = \frac{-(c + K') + \sqrt{(c + K')^2 + 4K'c}}{2c}, \quad K' = Kc_{st}/\gamma_{\pm}^2. \quad (11.89)$$

Pro silnou dvojsytnou zásadu platí

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{K_v c_{st}}{c\gamma_{OH^-}}\right) + \log(1 + \alpha), \quad (11.90)$$

kde pro stupeň disociace zásady do druhého stupně  $\alpha$  platí vztahy (11.89).

Vztahy (11.88) a (11.90) platí za předpokladu, že není třeba uvažovat disociaci vody. S disociací vody je třeba počítat jen při extrémně nízkých hodnotách koncentrací, řádově pro  $c < 10^{-6}$ . V takových případech můžeme předpokládat, že disociace do druhého stupně probíhá úplně,  $\alpha \rightarrow 1$  a postupovat podobně jako v příkladu v oddíle 11.6.4

### 11.6.7. pH slabé jednosytné kyseliny

Slabá jednosytná kyselina disociuje do ustavení chemické rovnováhy mezi ionty a ne-disociovanými molekulami kyseliny, viz 11.5.3. Platí

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log\left(\frac{K'c\gamma_{\pm}^2}{c_{st}^2}\right) - \frac{1}{2} \log(1 - \alpha), \quad (11.91)$$

kde  $c$  je počáteční koncentrace kyseliny.  $\alpha$  je stupeň disociace, pro který z rovnice (11.53) plyne

$$\alpha = \frac{-K' + \sqrt{K'^2 + 4K'c}}{2c}, \quad K' = \frac{Kc_{st}\gamma_{HA}}{\gamma_{\pm}^2}, \quad (11.92)$$

kde  $K$  je disociační konstanta kyseliny.

Je-li stupeň disociace malý, řádově  $\alpha < 0,1$ , lze vztah (11.91) zjednodušit na

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log \left( \frac{K' c \gamma_{\pm}^2}{c_{st}^2} \right). \quad (11.93)$$

### Příklad:

Vypočtete pH roztoku kyseliny dichloroctové ve vodě o koncentraci  $c = 0,01$  mol/dm<sup>3</sup> při teplotě 298,15 K a standardním tlaku. Za uvedených podmínek je disociační konstanta kyseliny rovna  $K = 0,0514$ . Všechny aktivitní koeficienty považujte za jednotkové. Výsledek porovnejte z hodnotou vypočtenou ze zjednodušeného vztahu (11.93).

**Řešení:** Ze vztahu (11.92) vypočteme  $K'$  a stupeň disociace

$$K' = \frac{0,0514 \cdot 1 \cdot 1}{1^2} = 0,0514,$$

$$\alpha = \frac{-0,0514 + \sqrt{0,0514^2 + 4 \cdot 0,0514 \cdot 0,01}}{2 \cdot 0,01} = 0,857$$

a ze vztahu (11.91) hodnotu pH

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(0,0541 \cdot 0,01) - \frac{1}{2} \log(1 - 0,857) = 2,06.$$

Kdybychom použili zjednodušený vztah (11.93), dostali bychom

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(0,0514 \cdot 0,01) = 1,63.$$

Tato hodnota se značně liší od správného výsledku pH=2,06, neboť není splněna podmínka pro použití vzorce (11.93), nízký stupeň disociace.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 422 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Rovnice (11.91) a (11.93) platí za předpokladu, že lze zanedbat vliv disociace vody na pH. Obvykle tomu tak je. Disociaci vody však musíme uvažovat tehdy, dostaneme-li výpočtem  $\text{pH} > 6$ . To nastává ve dvou mezních případech:

1. Koncentrace kyseliny je velmi malá, řádově  $c < 10^{-6}$ . Při velmi malých koncentracích je slabá kyselina úplně disociována. Lze použít stejného postupu jako v příkladě v oddíle 11.6.4.
2. Součin disociační konstanty kyseliny a její koncentrace je malý,  $K c < 10^{-12}$ . Pak je třeba řešit soustavu rovnic (11.48) a (11.53).

### 11.6.8. pH slabé jednosytné zásady

Slabá jednosytná zásada disociuje do ustavení chemické rovnováhy mezi ionty a ne-disociovanými molekulami zásady, viz 11.5.4. Platí

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log \left( \frac{K_v^2 c_{st}^2}{K' c \gamma_{\pm}^2} \right) + \frac{1}{2} \log(1 - \alpha), \quad (11.94)$$

kde  $c$  je počáteční koncentrace zásady a  $\alpha$  stupeň disociace, pro který z rovnice (11.57) plyne

$$\alpha = \frac{-K' + \sqrt{K'^2 + 4K'c}}{2c}, \quad K' = \frac{K c_{st} \gamma_{BOH}}{\gamma_{\pm}^2}, \quad (11.95)$$

kde  $K$  je disociační konstanta zásady.

Je-li stupeň disociace malý, řádově  $\alpha < 0,1$ , lze vztah (11.94) zjednodušit na

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log \left( \frac{K_v^2 c_{st}^2}{K' c \gamma_{\pm}^2} \right). \quad (11.96)$$

Vztahy (11.94) a (11.96) platí za předpokladu, že lze zanedbat vliv vodíkových iontů, vzniklých disociací vody.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 423 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 11.6.9. pH slabých vícesytných kyselin a zásad

U slabých dvojsytných kyselin a zásad stačí v případech, kdy  $K_2 \ll K_1$  uvažovat jen disociaci do prvního stupně. K výpočtu pH slabé kyseliny pak použijeme vztah (11.93), k výpočtu pH slabé zásady vztah (11.96).

Není-li tomu tak, je třeba brát v úvahu i disociaci do druhého stupně, řešíme v případě slabé dvojsytné kyseliny soustavu rovnic (11.60) a (11.61). Vypočteme koncentraci vodíkových iontů a dosadíme do vztahu (11.84). Podobně postupujeme u slabých dvojsytných zásad.

U slabých vícesytných kyselin a zásad nemá zpravidla disociace do třetího a vyšších stupňů vliv na hodnotu pH.

### 11.6.10. pH soli slabé kyseliny a silné zásady

V důsledku hydrolyzy, viz oddíl 11.5.8, reagují roztoky solí silných zásad a slabých kyselin alkalicky. Při výpočtu pH je obvykle třeba uvažovat nejen hydrolytickou rovnováhu, ale též disociaci vody.

Soustava rovnic (11.70) a (11.49) nemá analytické řešení. V případech, kdy stupeň hydrolyzy je malý, však dostáváme pro pH analytický vztah

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log \frac{K_v K_{cst}}{c}, \quad (11.97)$$

kde  $K_v$  je iontový součin vody,  $K$  disociační konstanta kyseliny a  $c$  počáteční koncentrace soli.

#### Příklad:

Vypočtěte pH vodného roztoku mravenčanu sodného o koncentraci  $c = 0,001 \text{ mol/dm}^3$  při teplotě 298 K a standardním tlaku. Za těchto podmínek je disociační konstanta kyseliny mravenčí  $K = 1,77 \cdot 10^{-4}$  a iontový součin vody  $K_v = 10^{-14}$ .



**Řešení:** Dosazením do vztahu (11.97) dostaneme

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log \left( \frac{10^{-14} \cdot 1,77 \cdot 10^{-4}}{0,001} \right) = 7,376.$$

### 11.6.11. pH soli silné kyseliny a slabé zásady

V důsledku hydrolyzy, viz oddíl 11.5.9, reagují roztoky solí silných kyselin a slabých zásad kysel. Při výpočtu pH je obvykle třeba nejen uvažovat hydrolytickou rovnováhu, ale též disociaci vody. Řešíme soustavu rovnic (11.75) a (11.49), která nemá analytické řešení. V případech, kdy stupeň hydrolyzy je malý, však dostáváme pro pH analytický vztah

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log \frac{K_v c}{K c_{st}}, \quad (11.98)$$

kde  $K_v$  je iontový součin vody,  $K$  disociační konstanta zásady a  $c$  počáteční koncentrace soli.

### 11.6.12. pH soli slabé kyseliny a slabé zásady

Při výpočtu pH je třeba řešit soustavu tří rovnic (11.81), (11.82) a (11.49), z nichž první dvě popisují hydrolytickou rovnováhu a třetí disociaci vody. Tato soustava nemá analytické řešení a je ji třeba řešit numericky. Jsou-li však stupně hydrolyzy  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$  malé, dostáváme pro pH zjednodušený vztah

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log \frac{K_k K_v}{K_z}, \quad (11.99)$$

kde  $K_k$  je disociační konstanta kyseliny,  $K_z$  disociační konstanta zásady a  $K_v$  iontový součin vody.

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)

[◀](#)

[▶](#)

[◀](#)

[▶](#)

Strana 425 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

### Poznámka:

Ze vztahu (11.99) plyne, že při  $K_k > K_z$  je roztok soli kyselý, v opačném případě je alkalický.

## 11.6.13. Tlumivé roztoky

**Tlumivý roztok (pufr)** je soustava, která po přidavku kyseliny nebo zásady mění své pH velmi málo. Je to obvykle vodný roztok slabé kyseliny a její soli se silnou zásadou (např.  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ ) nebo roztok slabé zásady a její soli se silnou kyselinou (např.  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

pH tlumivého roztoku tvořeného slabou kyselinou HA o koncentraci  $c$  a její soli NaA o koncentraci  $c_s$  dostaneme řešením rovnice (11.53)

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{\gamma_{\pm}}{2c_{st}} \left[ -(K' + c_s) + \sqrt{(K' + c_s)^2 + 4K'c} \right] \right), \quad (11.100)$$

kde  $K' = K c_{st} \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{\pm}^2}$  a  $K$  je disociační konstanta kyseliny. Je-li stupeň disociace kyseliny velmi malý, zjednoduší se vztah na

$$\text{pH} = -\log \frac{K' c \gamma_{\pm}}{c_{st} c_s}. \quad (11.101)$$

pH tlumivého roztoku tvořeného slabou zásadou BOH o koncentraci  $c$  a její soli BCl o koncentraci  $c_s$  dostaneme řešením rovnice (11.57)

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{2K_v c_{st}}{\gamma_{\pm} \left[ -(K' + c_s) + \sqrt{(K' + c_s)^2 + 4K'c} \right]} \right), \quad (11.102)$$

kde  $K' = K c_{st} \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{\pm}^2}$  a  $K$  je disociační konstanta zásady. Pro malý stupeň disociace zásady přejde tento vztah na

$$\text{pH} = -\log \frac{K_v c_s c_{st}}{K' c \gamma_{\pm}}. \quad (11.103)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 426 z 519

Zpět

Celá obrazovka

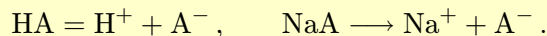
Zavřít

Konec

Ve vztazích (11.100) až (11.103) není uvažován vliv disociace vody. Jestliže při jejich použití vypočteme pH blízké pH čisté vody, je to varovným signálem, že použití rovnic nemusí být oprávněné.

### Poznámka:

Důvod malé citlivosti pH tlumivého roztoku na přidavek kyseliny nebo zásady souvisí s Le Chatelierovým principem, viz 8.5. V případě slabé kyseliny a její soli běží v soustavě reakce



Přidáme-li do této soustavy kyselinu, tedy ionty  $\text{H}^+$ , potlačí se disociace kyseliny, neboť jsme do reakce přidali její produkt, viz 8.5.1. Přidáme-li zásadu, tedy ionty  $\text{OH}^-$ , zvýší se disociace kyseliny; hydroxylové ionty reagují s vodíkovými, čímž se odebírá produkt disociace.

**Tlumicí kapacita** pufru  $\beta_z$  vzhledem k přidavku zásady je definována vztahem

$$\beta_z = \frac{dc_z}{d\text{pH}}, \quad (11.104)$$

kde  $c_z$  je koncentrace přidané zásady. Tlumicí kapacita  $\beta_k$  vzhledem k přidavku kyseliny o koncentraci  $c_k$  je

$$\beta_k = \frac{dc_k}{d\text{pH}}, \quad (11.105)$$

Čím jsou tlumicí kapacity  $\beta_z$  a  $\beta_k$  větší, tím méně tlumivý roztok mění své pH. Nevětší tlumivou kapacitu mají roztoky, ve kterých je  $c_s = c$ , kde  $c$  je koncentrace kyseliny nebo zásady.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 427 z 519

Zpět

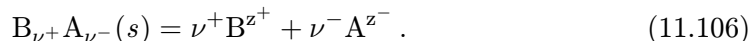
Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 11.7. Rozpustnost málo rozpustných solí

Je-li koncentrace nasyceného roztoku soli  $B_{\nu^+}A_{\nu^-}$  menší než asi  $0,01 \text{ mol/dm}^3$ , mluvíme o **málo rozpustné soli**. V soustavě se ustaví rovnováha mezi nerozpuštěnou a rozpuštěnou solí. Rozpuštěná sůl úplně disociuje na ionty. Úhrnně můžeme psát



Rovnovážná konstanta této reakce se nazývá **součin rozpustnosti**  $K_s$ . Platí

$$K_s = \frac{a_{B^{z^+}}^{\nu^+} a_{A^{z^-}}^{\nu^-}}{a_{B_{\nu^+}A_{\nu^-}}} = c_{B^{z^+}}^{\nu^+} c_{A^{z^-}}^{\nu^-} \gamma_{\pm}^{\nu} c_{st}^{-\nu}, \quad (11.107)$$

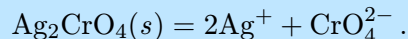
kde  $\nu = \nu^+ + \nu^-$ .

### Příklad:

Součin rozpustnosti chromanu stříbrného je při teplotě 298 K a standardním tlaku roven  $K_s = 9 \cdot 10^{-12}$ . Vypočítejte rozpustnost chromanu stříbrného a) za předpokladu, že  $\gamma_{\pm} = 1$ , b) za předpokladu, že platí Debyeův - Hückelův vztah s konstantou  $A = 1,176$ .

### Řešení:

Ad a) Platí



Z látkové bilance plyne  $c_{\text{Ag}^+} = 2c$  a  $c_{\text{CrO}_4^{2-}} = c$ , kde  $c$  je koncentrace rozpuštěného chromanu. Dosazením do rovnice (11.107) dostáváme

$$9 \cdot 10^{-12} = (2 \cdot c)^2 \cdot c / c_{st}^3 \implies c = 1,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 428 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Ad b) Z předcházejícího výsledku vypočteme iontovou sílu roztoku, viz rovnice (11.42)

$$I = \frac{1}{2}(2 \cdot c \cdot 1^2 + c \cdot 2^2) = 3 \cdot c = 3 \cdot 1,37 \cdot 10^{-4} = 4,11 \cdot 10^{-4}.$$

Ze vztahu (11.45) vypočteme střední aktivitní koeficient

$$\ln \gamma_{\pm} = -1,176 \cdot 1 \cdot 2 \sqrt{4,11 \cdot 10^{-4}} = -0,0477 \quad \Rightarrow \quad \gamma_{\pm} = 0,953.$$

Dosadíme střední aktivitní koeficient do (11.107)

$$9 \cdot 10^{-12} = (2 \cdot c)^2 \cdot c \cdot 0,953^3 / c_{st}^3 \quad \Rightarrow \quad c = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3.$$

Přidáme-li do roztoku málo rozpustné soli elektrolyt, který má se solí společný kation nebo anion, rozpustnost soli klesne. Přidáme-li v malém množství elektrolyt, který nemá se solí společný iont, rozpustnost soli vzroste.

### Příklad:

Při teplotě 298 K a standardním tlaku vypočtete rozpustnost chromanu stříbrného v roztoku chromanu draselného o koncentraci  $c_s = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ . Použijte data z předcházejícího příkladu a porovnejte výsledky s rozpustností v čisté vodě.

**Řešení:** Z látkové bilance plyne  $c_{Ag^+} = 2c$  a  $c_{CrO_4^{2-}} = c + 0,01$ , kde  $c$  je koncentrace rozpuštěného chromanu. Dosadíme do (11.107) a budeme předpokládat, že  $\gamma_{\pm} = 1$

$$9 \cdot 10^{-12} = (2c)^2 \cdot (c + 0,01) \doteq 4 \cdot c^2 \cdot 0,01 \quad \Rightarrow \quad c = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 429 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Tento výsledek lze zpřesnit uvažováním středního aktivitního koeficientu. V porovnání s rozpustností v čisté vodě, viz předcházející příklad, klesla rozpustnost chromanu stříbrného téměř 10 krát.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)

Strana 430 z 519

[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

## 11.8. Termodynamika galvanických článků

### 11.8.1. Základní pojmy

**Galvanický článek** je elektrochemická soustava, viz **11.1.7**, ve kterém se vlivem elektrochemických reakcí vytváří potenciální rozdíl mezi anodou a katodou. Tento rozdíl potenciálů se nazývá **elektromotorické napětí článku**.

Anoda, elektroda na níž probíhá oxidace, je nabitá záporně; katoda, na níž probíhá redukce, je nabitá kladně, srovnej s textem na začátku podkapitoly **11.2**.

V nejjednodušším případě sdílejí obě elektrody stejný elektrolyt. Není-li tomu tak, skládá se galvanický článek ze dvou nebo více poločlánků. **Poločlánek** je tvořen elektrodou a elektrolytem, který ji obklopuje.

#### Poznámka:

V elektrochemii se vedle pojmu *poločlánek* běžně používá jako synonymum pojem *elektroda*, například "kalomelová elektroda" nebo "skleněná elektroda".

Rozhraním mezi dvěma poločlánky je obvykle frita, zabráňující promíchání elektrolytu obklopujícího anodu a elektrolytu obklopujícího katodu. Mezi oběma elektrodami vzniká na rozhraní rozdíl potenciálů, jenž se nazývá **difúzní** nebo **kapalinový potenciál**.

Často se snažíme kapalinový potenciál potlačit. Toho lze dosáhnout tím, že na rozhraní spojíme elektrolyty **solným můstkem**, obvykle u-trubicí naplněnou nasyceným roztokem chloridu draselného nebo síranu draselného.

Jestliže galvanickým článkem neprochází elektrický proud, říkáme, že článek je v **bezproude**m stavu. Bezproude stav lze realizovat dvěma způsoby:

- článek je rozpojený,
- článek je spojen s vnějším zdrojem, kompenzujícím elektromotorické napětí.

Z termodynamického hlediska dělíme galvanické články na vratné a nevratné. **Vratný článek** je takový, ve kterém

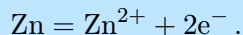
- v bezproude stavu neběží žádné reakce;
- převýší-li napětí vnějšího zdroje elektromotorické napětí článku, běží v něm stejné

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 431 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)

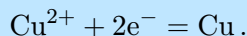
reakce jako u článku bez vnějšího zdroje, ale v obráceném směru.

### Příklad:

Příkladem galvanického článku je článek Danielův. Ten je tvořen dvěma poločlánky. Jedním je zinková elektroda, obklopena roztokem síranu zinečnatého, druhým měděná elektroda, obklopena roztokem síranu měďnatého. Zinková elektroda je anodou, na níž běží oxidace



Měděná elektroda je katodou, na níž běží redukce



Sečteme-li reakci na anodě a reakci na katodě, dostaneme úhrnnou reakci v článku



Jsou-li elektrody spojeny vodičem první třídy, putují vodičem elektrony od anody ke katodě.

Jsou-li roztoky  $\text{ZnSO}_4$  a  $\text{CuSO}_4$  odděleny fritou, putují fritou zinečnaté ionty od anody ke katodě. Síranové ionty putují opačným směrem. Na rozhraní vzniká kapalinový potenciál.

## 11.8.2. Značení galvanických článků

Galvanické články se schematicky zapisují v řádku. Platí následující uzance:

- Anoda se píše vlevo, katoda vpravo. Jejich náboje mohou, ale nemusí být vyznačeny.
- Fázové rozhraní se vyznačuje svislou čarou ”|”. Nacházíme je na styku mezi

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 432 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

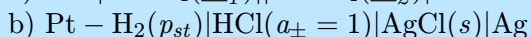
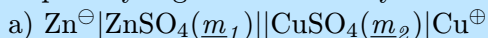


elektrodou a elektrolytem, dvěma elektrolyty oddělenými fritou, nebo na styku mezi nerozpuštěnou solí a kovem u elektrod druhého druhu, viz **11.8.10**.

- Je-li na styku dvou elektrolytů solný můstek, potlačující difuzní potenciál, píšeme místo jedné svislé čáry, čáry dvě, "||".
- U elektrolytu se píše do závorky jeho molalita nebo aktivita. Tento údaj může chybět, není-li v daném případě důležitý.
- U plynových elektrod se v závorce píše tlak nebo fugacita plynu. U amalgamových elektrod se do závorky píše údaj o složení amalgamu.
- Mezi plynovou elektrodou a jejím nosičem se píše pomlčka.
- U elektrod druhého druhu píšeme k chemickému vzorci nerozpuštěné soli symbol (s), zdůrazňující, že nejde o sůl v roztoku.

### Příklad:

Popište tyto galvanické články:



### Řešení:

Ad a) Článek je tvořen zinkovou anodou ponořenou do roztoku síranu zinečnatého o molalitě  $\underline{m}_1$ . Tento poločlánek je oddělen solným můstkem od druhého poločlánku, roztoku síranu měďnatého o molalitě  $\underline{m}_2$ , do něhož je ponořena měděná katoda.

Ad b) Článek je tvořen vodíkovou anodou, jejímž nosičem je platina. Tlak vodíku je roven standardnímu tlaku. Elektroda je ponořena do roztoku kyseliny chlorovodíkové, jejíž střední aktivita je rovna jedné. Do stejného elektrolytu je ponořena stříbrná elektroda pokrytá pevným chloridem stříbrným. Tato elektroda je katódou.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **433** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 11.8.3. Elektrická práce

Pro elektrickou práci  $W_{el}$  platí

$$W_{el} = -zFE, \quad (11.108)$$

kde  $z$  je počet elektronů vyměněných při reakci v článku,  $F$  Faradayova konstanta a  $E$  elektromotorické napětí v článku.

#### Poznámka:

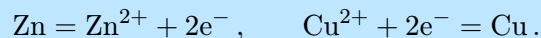
Práce je vztažena na 1 mol reakčních obrátů, viz **8.1**, a závisí tedy na zápisu reakce.

Mezi elektrickou prací a změnou Gibbsovy energie při reakci za dané teploty a tlaku platí vztah, viz rovnice **(3.15)**,

$$\Delta G_r = W_{el} = -zFE, \quad [T, p, \text{vratný děj}]. \quad (11.109)$$

#### Příklad:

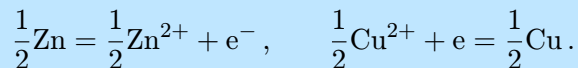
V Danielově článku běží na elektrodách reakce



Elektromotorické napětí článku je 1 V.

a) Vypočtete práci, vykonanou článkem při jednom molu reakčních obrátů.

b) Vypočtete práci, vykonanou článkem při jednom molu reakčních obrátů, jestliže reakce napíšeme ve tvaru



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **434** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Ad a) Ze zápisu reakcí plyne, že  $z = 2$ . Dosazením do vztahu (11.108) dostaneme

$$W_{el} = -2 \cdot 96485,3 \cdot 1 = -192970,6 \text{ J/mol}.$$

Vykonaná práce má opačné znaménko a je rovna 192970,6 J/mol.

Ad b) Ze zápisu reakcí plyne  $z = 1$ . Vykonaná práce bude poloviční, 96 485,3 J/mol.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀ ▶

◀ ▶

Strana 435 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 11.8.4. Nernstova rovnice

Nechť v galvanickém článku probíhá úhrnná chemická reakce



Pro elektromotorické napětí článku dostaneme kombinací rovnic (8.10) a (11.109) vztah

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_S^s a_T^t \dots}{a_A^a a_B^b \dots}, \quad (11.111)$$

kde  $a_i$  je aktivita látky  $i$ . Vztah (11.111) se nazývá **Nernstovou rovnicí** pro elektromotorické napětí článku. Veličina  $E^0$  se nazývá **standardním elektromotorickým napětím**. Je to elektromotorické napětí článku, v němž běží reakce (11.110) a aktivity všech látek vystupujících v této reakci jsou rovny jedné.

Je-li článek ve stavu termodynamické rovnováhy, je  $E = 0$  a platí

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K, \quad (11.112)$$

kde  $K$  je rovnovážná konstanta reakce (11.110).

### Poznámka:

Pro aktivity pevných látek vystupující v Nernstově rovnici se volí standardní stav čisté látky za teploty a tlaku systému; potom je  $a_i = 1$ . Pro aktivity iontů se volí standardní stav jednotkové molality; potom platí  $a_i = m_i \gamma_{\pm}^{[m]}$ . Pro aktivity plyných látek se volí standardní stav ideálního plynu při dané teplotě a tlaku  $p_{st} = 101325$  Pa; potom  $a_i = f_i/p_{st}$ .

Vztah (11.111) platí za předpokladu, že difuzní potenciál článku,  $E_d$  je roven nule (buď mají elektrody společný elektrolyt, nebo je difuzní potenciál potlačen, např. solným můstkem). Není-li tomu tak, platí

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_R^r a_S^s \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} + E_d. \quad (11.113)$$

### 11.8.5. Elektromotorické napětí a termodynamické veličiny

Ze vztahu mezi elektromotorickým napětím a reakční Gibbsovou energií (11.109) plynou pro reakční entalpii  $\Delta H_r$ , reakční entropii  $\Delta S_r$  a reakční izobarickou tepelnou kapacitu  $\Delta C_{p,r}$  vztahy

$$\Delta H_r = zF \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right], \quad (11.114)$$

$$\Delta S_r = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad (11.115)$$

$$\Delta C_{p,r} = zFT \left( \frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right)_p. \quad (11.116)$$

### Poznámka:

Stejně vztahy platí mezi standardním elektromotorickým napětím a standardními reakčními termodynamickými funkcemi.

U vratného článku platí mezi elektrickou prací a elektromotorickým napětím vztah

(11.108). Jsou-li elektrody spojeny "nakrátko", je elektrická práce nulová. Je-li mezi elektrodami spotřebič, platí pro práci obdoba vztahu (11.108)

$$W_{el} = -zFE_{sv}, \quad (11.117)$$

kde  $E_{sv} < E$  je tzv. **svorkové napětí**, změřené napětí mezi elektrodami.

Pracuje-li článek vratně, platí pro teplo dodané do článku vztah

$$Q = T\Delta S_r = zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p, \quad [T, p, \text{vratný děj}]. \quad (11.118)$$

Jsou-li však anoda s katodou spojeny "nakrátko", tj. není mezi nimi spotřebič a nekoná se tudíž žádná elektrická práce, je teplo rovno změně entalpie

$$Q = \Delta H_r = zF \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right], \quad [T, p, W_{el} = 0]. \quad (11.119)$$

Ve skutečných (nevratných) článcích, ve kterých jsou anoda a katoda spojeny přes spotřebič elektrické energie, leží  $Q$  mezi hodnotami, určenými z rovnic (11.118) a (11.119). Můžeme je vypočítat z první věty termodynamické

$$Q = \Delta U_r - W_{el}, \quad (11.120)$$

kde  $\Delta U_r$  je reakční vnitřní energie a  $W_{el}$  elektrická práce, počítaná ze vztahu (11.117).

### 11.8.6. Standardní vodíková elektroda

Standardní vodíková elektroda je elektroda, na níž běží reakce



přičemž aktivita vodíkových iontů je rovna jedné,  $a_{\text{H}^+} = 1$ , a fugacita vodíku je rovna standardnímu tlaku  $f_{\text{H}_2} = 101325 \text{ Pa}$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 437 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Poznámka:

Standardní vodíková elektroda se realizuje následujícím způsobem. Platinový plíšek pokrytý platinovou černí je syčen vodíkem pod tlaku 101325 Pa a ponořen do roztoku kyseliny chlorovodíkové o molalitě 1,2 mol/kg (odpovídající aktivita vodíkových iontů je jednotková).

## 11.8.7. Nernstova rovnice pro poločlánek

V poločlátku běží na elektrodě elektrochemická reakce, například



Pro tuto reakci můžeme psát

$$\Phi = \Phi^0 - \frac{RT}{z^+ F} \ln \frac{a_B}{a_{\text{B}^{z+}}}. \quad (11.123)$$

Veličina  $\Phi$  se nazývá **potenciál elektrody**,  $\Phi^0$  je **standardní potenciál elektrody**.

Potenciál elektrody je definován jako elektromotorické napětí galvanického článku, jehož jednou elektrodou je standardní vodíková elektroda, druhou zkoumaná elektroda. Běží-li v takovém článku na zkoumané elektrodě oxidace, hovoříme o **oxidačním potenciálu**  $\Phi_{ox}$ , běží-li redukce, hovoříme o **redukčním potenciálu**  $\Phi_{red}$ . Platí

$$\Phi_{ox} = -\Phi_{red}, \quad \Phi_{ox}^0 = -\Phi_{red}^0. \quad (11.124)$$

### Poznámka:

V tabulkách najdeme podle mezinárodní dohody pouze hodnoty standardních redukčních potenciálů.

## 11.8.8. Elektromotorické napětí a potenciály elektrod

Z potenciálů elektrod můžeme vypočítat elektromotorické napětí článku podle vztahu

$$E = \Phi_{ox} + \Phi_{red}, \quad (11.125)$$

kde  $\Phi_{ox}$  je potenciál anody (běží na ní oxidace) a  $\Phi_{red}$  potenciál katody (běží na ní redukce). Stejný vztah platí pro standardní elektromotorické napětí a standardní potenciály

$$E^0 = \Phi_{ox}^0 + \Phi_{red}^0. \quad (11.126)$$

Vzhledem k relacím (11.124) můžeme rovnice (11.125) a (11.126) přepsat do tvarů, ve kterých vystupují jen redukční potenciály

$$E = -\Phi_{red}(\text{anoda}) + \Phi_{red}(\text{katoda}), \quad E^0 = -\Phi_{red}^0(\text{anoda}) + \Phi_{red}^0(\text{katoda}). \quad (11.127)$$

### Poznámka:

Rovnice (11.125) a první z rovnic (11.127) platí jen pro galvanické články s jedním elektrolytem a články bez převodu. Pro články s převodem musíme ještě k elektromotorickému napětí přičíst difuzní potenciál.

## 11.8.9. Členění poločlánků

Poločlánky se dělí do několika kategorií:

- Kovová elektroda, elektrolyt obsahuje ionty daného kovu.  
Tyto poločlánky se dělí do podkategorií:
  - amalgamové,
  - I. druhu,
  - II. druhu.

- Nekovová elektroda, elektrolyt obsahuje ionty nekovu.  
Tyto poločlánky se dělí podle povahy elektrody:
  - plynová elektroda,
  - pevná elektroda.
- Redukčně-oxidační poločlánky.
- Iontově selektivní poločlánky.

## 11.8.10. Příklady poločlánků

Níže uvádíme typické příklady jednotlivých kategorií a podkategorií poločlánků. Reakce na elektrodách a Nernstovu rovnici budeme psát pro redukci.

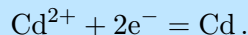
### Amalgamový poločlánek

V tomto poločlánku je elektroda tvořená rtutí, v níž je rozpuštěn kov. Elektrolyt obsahuje kationty tohoto kovu.

#### Příklad:

Elektroda je tvořena kadmíem rozpuštěným ve rtuti; molalitu rozpuštěného kadmia označíme  $\underline{m}_1$ . Elektrolytem je vodný roztok síranu kademnatého; molalitu iontů  $\text{Cd}^{2+}$  v roztoku označíme  $\underline{m}_2$ .

Reakce:



Nernstova rovnice:

$$\Phi = \Phi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\underline{m}_1 \gamma_{\text{Cd}}}{\underline{m}_2 \gamma_{\pm}}.$$

### Poločlánek I. druhu

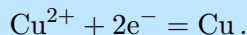
Elektroda je tvořena kovem. Elektrolyt obsahuje kationty tohoto kovu.



### Příklad:

Měděná elektroda je ponořena do roztoku síranu měďnatého o molalitě  $\underline{m}$ .

Reakce:



Nernstova rovnice:

$$\Phi = \Phi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{st}}{\underline{m}\gamma_{\pm}}.$$

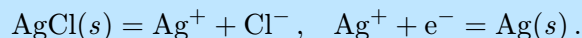
## Poločlánek II. druhu

Poločlánky druhého druhu jsou tvořeny kovovou elektrodou obalenou vrstvou málo rozpustné soli, jejímž kationtem je daný kov. Elektroda je ponořena do elektrolytu, který má stejný anion jako málo rozpustná sůl.

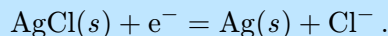
### Příklad:

Stříbrná elektroda obalena vrstvou pevného chloridu stříbrného (argentochloridová elektroda) je ponořena do roztoku chlorovodíku o molalitě  $\underline{m}$ .

Dílčí reakce:



Úhrnná reakce:



Nernstova rovnice:

$$\Phi = \Phi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\underline{m}\gamma_{\pm}}{m_{st}}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 441 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Poznámka:

Poločlánky druhého druhu se používají jako tzv. **referenční elektrody** k určování standardních potenciálů ostatních poločlánků. V porovnání se standardní vodíkovou elektrodou (viz **11.8.6**) zvolenou pro definici potenciálů poločlánků mají řadu praktických výhod. Jejich potenciály vůči standardní vodíkové elektrodě jsou velmi přesně změřeny.

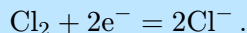
### Plynový poločlánek

Inertní elektroda je omývána plynem. V elektrolytu se nacházejí ionty (buď anionty, nebo kationty) tohoto plynu.

#### Příklad:

Příkladem je standardní vodíková elektroda, viz **11.8.6**. Jiným příkladem je chlór-ová elektroda: Platinová elektroda je omývána chlórem o parciálním tlaku  $p$ ; elektroda je ponořena do roztoku chlorovodíku o molalitě  $\underline{m}$ .

Reakce:



Nernstova rovnice:

$$\Phi = \Phi^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\underline{m}^2 / \underline{m}_{st}^2 \gamma_{\pm}^2}{p\nu / p_{st}},$$

kde  $\nu$  je fugacitní koeficient plynného chlóru.

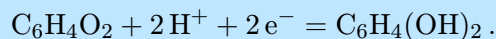
### Redukčně oxidační poločlánek

Skládá se z inertní elektrody ponořené do elektrolytu obsahujícího látku ve dvou různých oxidačních stupních, například ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### Příklad:

Jiným příkladem je tzv. chinhydronová elektroda. Je to platinová elektroda ponořená do nasyceného roztoku chinhydronu – ekvimolární směsi chinonu  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  a hydrochinonu  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  obsahujícího vodíkové ionty o aktivitě  $a_{\text{H}^+}$ . Předpokládá se, že aktivity chinonu a hydrochinonu jsou si rovny.

Reakce:



Nernstova rovnice:

$$\Phi = \Phi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}}.$$

### Iontově selektivní poločlánek

Je to poločlánek, který vyměňuje s jiným poločlánkem jen ionty jednoho druhu.

#### Příklad:

Příkladem je tzv. skleněná elektroda. Poločlánek se skládá se z argenchloridové elektrody ponořené do elektrolytu obsahujícího roztok HCl o molalitě  $\underline{m}_1$ . Tento elektrolyt je uzavřen v nádobě ze speciálního skla, propouštějícího jen vodíkové ionty. Vně nádoby je jiný roztok HCl o molalitě  $\underline{m}_2$ . Vodíkové ionty se vyměňují mezi těmito dvěma roztoky.

Nernstova rovnice:

$$\Phi = \Phi^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\underline{m}_2 \gamma_{\pm,2}}{\underline{m}_1 \gamma_{\pm,1}} = \textit{konst.} - \frac{RT}{F} \ln(\underline{m}_2 \gamma_{\pm,2}).$$

V tomto případě nemá  $\Phi^0$  fyzikální význam standardního potenciálu, ale je konstantou, závislou na materiálu poločlánku.

## 11.8.11. Členění galvanických článků

Vzniká-li v galvanickém článku elektrická energie vlivem chemických reakcí, hovoříme o **chemickém článku**. Vzniká-li vlivem vyrovnávání rozdílů koncentrací látek v různých částech článku, hovoříme o **koncentračním článku**.

Koncentrační články dělíme do dvou kategorií:

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 443 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- **Koncentrační články elektrolytové.**

Anodový a katodový prostor jsou tvořeny stejným elektrolytem o rozdílné koncentraci; obě elektrody jsou stejné. Elektrolytové koncentrační články se dále dělí na

- články s převodem,
- články bez převodu.

- **Koncentrační články elektrodové**

Koncentrační rozdíly jsou na (jinak stejných) elektrodách. Ty jsou ponořeny do společného elektrolytu. Elektrodové koncentrační články se dále dělí na

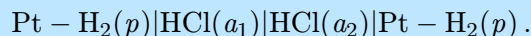
- koncentrační články plynové, tvořené dvěma stejnými plynovými elektrodami s rozdílným parciálním tlakem plynu,
- koncentrační články amalgamové, tvořené dvěma rtuťovými elektrodami, obsahujícími rozpuštěný kov o rozdílné koncentraci.

### 11.8.12. Elektrolytové koncentrační články s převodem

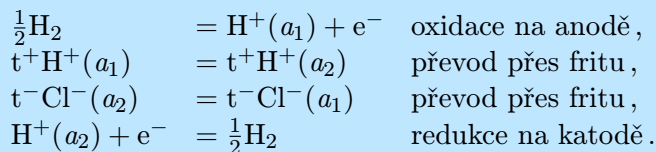
Článek je tvořen dvěma identickými elektrodami. Ty jsou ponořeny do stejného, avšak nestejně koncentrovaného roztoku. Oba poločlánky jsou odděleny tak, že je umožněn převod iontů.

#### Příklad:

Uvažujme galvanický článek tvořený dvěma stejnými vodíkovými elektrodami, ponořenými do roztoků HCl o aktivitách  $a_1$  a  $a_2$ ,  $a_1 < a_2$ ; roztoky jsou odděleny fritou, dovolující převod iontů:



V článku probíhají následující dílčí reakce:



Nernstova rovnice:

$$E = 2t^- \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_{\pm,2}}{m_1 \gamma_{\pm,1}}.$$

#### Poznámka:

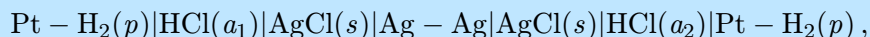
Protože obě elektrody jsou stejné, je standardní elektromotorické napětí článku  $E^0$  nulové a v Nernstově rovnici nevystupuje. Tato skutečnost je charakteristická pro všechny koncentrační články.

### 11.8.13. Elektrolytové koncentrační články bez převodu

Článek je tvořen dvěma identickými elektrodami. Ty jsou ponořeny do stejných, avšak nestejně koncentrovaných roztoků. Oba poločlánky jsou odděleny tak, že je znemožněn převod iontů.

#### Příklad:

Uvažujme následující galvanický článek



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 445 z 519

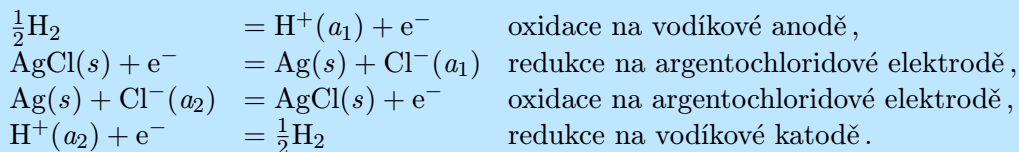
Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $a_2 > a_1$ . Liší se od článku s převodem tím, že místo frity je zde argentochloridová elektroda. Ta je katodou, vzhledem k levé vodíkové elektrodě a anodou, vzhledem k pravé vodíkové elektrodě. V článku probíhají tyto dílčí reakce:



Nernstova rovnice:

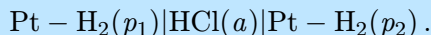
$$E = 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{m_2 \gamma_{\pm,2}}{m_1 \gamma_{\pm,1}}.$$

#### 11.8.14. Plynové elektrodové koncentrační články

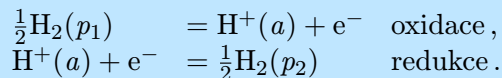
Článek je tvořen dvěma stejnými plynovými elektrodami, v nichž je však plyn pod rozdílným parciálním tlakem. Elektrody jsou ponořeny do společného elektrolytu.

##### Příklad:

Uvažujme článek tvořený dvěma vodíkovými elektrodami s parciálními tlaky vodíku  $p_1$  a  $p_2$ ,  $p_1 > p_2$ , ponořenými do společného elektrolytu



V článku běží tyto reakce



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 446 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Nernstova rovnice:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1 \nu_1}{p_2 \nu_2},$$

kde  $\nu_1$  a  $\nu_2$  jsou fugacitní koeficienty vodíku.

### 11.8.15. Amalgamové elektrodové koncentrační články

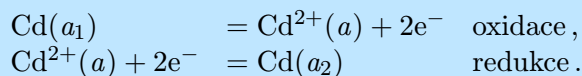
Článek je tvořen dvěma rtuťovými elektrodami, v nichž je rozpuštěn stejný kov o nestejné koncentraci. Elektrody jsou ponořeny do společného elektrolytu, v němž se nacházejí kationty daného kovu.

#### Příklad:

Uvažujme článek tvořený dvěma kadmiovými amalgamovými elektrodami ponořenými do společného elektrolytu



kde  $a_1 > a_2$ . V článku běží tyto reakce



Nernstova rovnice:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)

[◀◀](#) [▶▶](#)

[◀](#) [▶](#)

Strana **447** z **519**

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

## 11.9. Polarizace elektrod

Při elektrolýze se na elektrodách uvolňují produkty elektrochemických reakcí. Tyto produkty způsobují vznik galvanického článku, jehož elektromotorické napětí potlačuje elektrolýzu (jde o další příklad Le Chatelierova principu, viz **8.5**). Uvedený jev se nazývá **polarizací elektrod**, příslušné elektromotorické napětí se nazývá **polarizačním napětím**,  $E_p$ . Ohmův zákon pak nabývá tvaru

$$E - E_p = IR. \quad (11.128)$$

Odtud je zřejmé, že elektrolýza začne probíhat při napětích vyšších než je polarizační.

### Příklad:

Při elektrolýze kyseliny solné se na katodě vylučuje vodík, na anodě chlór. Vzniká galvanický článek tvořený vodíkovou anodou, chlórovou katodou a roztokem chlorovodíku. Elektrolýza začne probíhat, jen bude-li napětí zdroje vyšší, než elektromotorické napětí daného článku (za laboratorních podmínek přibližně 1,36 V).

Polarizační napětí může být způsobeno také změnami koncentrace při elektrolýze, viz **11.2.5**. Vzniká elektrolytový koncentrační článek, viz **11.8.13**, jehož elektromotorické napětí rovněž potlačuje elektrolýzu. V této souvislosti hovoříme o **koncentrační polarizaci**, kdežto ve výše uvedeném příkladě šlo o **chemickou polarizaci**.

Je třeba rozlišovat mezi polarizačním napětím a **rozkladným napětím**  $E_r$ , skutečným napětím zdroje, při kterém začne probíhat nerušená elektrolýza. Rozdíl mezi rozkladným napětím a polarizačním napětím se nazývá **přepětím**. To je způsobeno složitými kinetickými jevy při elektrolýze.

[Titulní strana](#)[Rozcestník](#)[Obsah](#)[Strana 448 z 519](#)[Zpět](#)[Celá obrazovka](#)[Zavřít](#)[Konec](#)



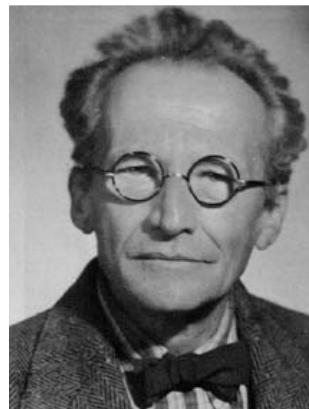
## Kapitola 12

# Základní pojmy chemické fyziky

Důležitou oblastí moderní fyzikální chemie jsou teoretické obory na pomezí chemie a fyziky nazývané proto chemická fyzika. V chemické fyzice se zkoumaný systém popisuje buď jako soustava makroskopických fází bez další vnitřní struktury nebo jako soubor elementárních částic a z nich složených atomů a molekul, z nichž pak se matematickou cestou odvozují vlastnosti systému jako celku. Porovnáním obou postupů pak lze získat mnoho informací o systému jako celku tak i o vlastnostech v něm obsažených molekul.

*E.Schrödinger*

*(1887-1961)*



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 449 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 12.1. Interakce systémů s elektrickým a magnetickým polem

Mimo klasických termodynamických veličin jako jsou teplota, objem a tlak, je pro systémy interagující s okolním polem nutno definovat i další vlastnosti systému.

### 12.1.1. Permittivita

Vektor intenzity elektrického pole v okolí bodového náboje plynoucí z **Coulombova zákona** je

$$\vec{\mathcal{E}} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q \vec{r}}{r^3}, \quad (12.1)$$

kde  $Q$  je velikost náboje v Coulombech,  $\vec{r}$  je vektor určující pozici bodu od náboje a  $\epsilon$  je **permittivita** okolního prostředí.

Nejnižší hodnotu permittivity má vakuum,  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Jiná prostředí mají permittivitu vyšší, jež bývá vyjadřována pomocí **relativní permittivity**

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}. \quad (12.2)$$

Relativní permittivita udává schopnost látky zeslabovat elektrické pole a lze ji určit měřením poměru kapacit kondenzátoru s danou látkou a vakuem

$$\epsilon_r = C/C_0.$$

#### Poznámka:

Ve starší literatuře se relativní permittivita nazývá dielektrickou konstantou.

Hlavní jednotky: permittivita  $\text{C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ,  
relativní permittivita je bezrozměrné číslo.

#### Příklad:

Určete relativní permittivitu vody, víte-li, že kapacita kondenzátoru s prázdnou měrnou celou je 5 pF a po naplnění cely vodou vzroste na 390 pF. Přitom předpokládejte, že kapacita je určena pouze náplní měrné cely.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 450 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Kapacita kondenzátoru je přímo úměrná permitivitě prostoru mezi elektrodami. Při prázdné cele je permitivita velmi blízká permitivitě vakua. Relativní permitivita vody je tedy rovna poměru obou kapacit

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{390}{5} = 78.$$

### 12.1.2. Molární polarizace a refrakce

Další veličinou odvozenou od relativní permitivity je **molární polarizace**

$$P_M = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \frac{M}{c}, \quad (12.3)$$

kde  $M$  je molární hmotnost (viz **1.5.3**) a  $c$  je látková hustota (viz **2.1.1**).  
Hlavní jednotka:  $\text{m}^3/\text{mol}$ .

Obdobným způsobem je definována i **molární refrakce**

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}, \quad (12.4)$$

kde  $n$  je index lomu dané látky.

Hlavní jednotka:  $\text{m}^3/\text{mol}$ .

Elektromagnetické záření lze z hlediska elektrických a magnetických vlastností látek popsat jako kmity elektromagnetického pole. Protože pro nepolární látky (tedy pro látky bez permanentních dipólových momentů (viz **12.1.3**)) v oblasti vyšších vlnových délek platí **Maxwellova relace**

$$\varepsilon_r = n^2, \quad (12.5)$$

nabývají zde molární polarizace a refrakce stejných hodnot.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **451** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 12.1.3. Dipólový moment

Dvojice elektrických nábojů o velikosti  $Q$  a  $-Q$  ve vzdálenosti  $L$  vytváří elektrický dipól. Mírou jeho velikosti je dipólový moment definovaný vztahem

$$\vec{\mu} = Q \vec{L}. \quad (12.6)$$

Hlavní jednotka: C m.

Starší jednotka: debye ( $1 \text{ D} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ ).

Molekuly představují z hlediska rozložení elektrického náboje mnohem složitější systém, obsahující celou řadu kladných nábojů (atomových jader) a záporných nábojů (elektronů). Jejich elektrické pole se však sčítá, takže molekula jako celek vždy vykazuje jediný dipólový moment.

Pokud je dvouatomová molekula složená ze stejných atomů, je rozložení nábojů v molekule symetrické a molekula má nulový dipólový moment. Tyto látky nazýváme **nepolární** ( $\text{N}_2, \text{Cl}_2$ ). Pokud je složena z různých atomů ( $\text{HCl}$ ), je rozložení nábojů nesymetrické, molekula má nenulový dipólový moment a jedná se o látku **polární**. U složitějších molekul závisí dipólový moment na druhu atomů a jejich vzájemné orientaci, celkový dipólový moment je vektorovým součtem dipólových momentů jednotlivých vazeb.

#### Příklad:

Vysvětlete, proč  $\text{CO}_2$  má nulový dipólový moment, zatímco  $\text{H}_2\text{O}$  je polární.

**Řešení:** Vazby C—O i O—H jsou polární a mají nenulový dipólový moment. Molekula  $\text{CO}_2$  je ale lineární a dipólové momenty obou vazeb se vyruší. Molekula vody je však nelineární a její celkový dipólový moment je vektorovým součtem dipólových momentů obou vazeb.

#### Poznámka:

I nepolární molekuly však kolem sebe vytvářejí určité elektrické pole, které bývá charakterisováno vyššími multipólovými momenty (kvadrupólovým, oktapólovým, atd.).

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 452 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 12.1.4. Polarizovatelnost

V přítomnosti elektrického pole se mění rozložení nábojů v molekule, takže i molekuly, které jsou nepolární, získávají nenulový dipólový moment, tedy polarizují se. Velikost tohoto **indukovaného** dipólového momentu ( $\mu^*$ ) je přímo úměrná intenzitě okolního elektrického pole ( $\mathcal{E}$ ). Konstanta úměrnosti se nazývá polarizovatelnost ( $\alpha$ )

$$\mu^* = \alpha \mathcal{E}. \quad (12.7)$$

Hlavní jednotka:  $\text{C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$ .

K polarizaci dochází také u polárních molekul, celkový dipólový moment je pak vektorovým součtem permanentního a indukovaného dipólového momentu.

### 12.1.5. Claussiova-Mossottiho a Debyeova rovnice

Pro nepolární látky je molární polarizace,  $P_M$ , vztažena k polarizovatelnosti jejich molekul relací nazývanou **Claussiovou-Mossottiho** rovnicí

$$P_M = \frac{N_A \alpha}{3 \varepsilon_0}, \quad (12.8)$$

kde  $N_A$  je Avogadrova konstanta.

Pro polární látky je molární polarizace ovlivněna také velikostí dipólového momentu. Vztah (12.8) pak přechází na

$$P_M = \frac{N_A}{3 \varepsilon_0} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3 k_B T} \right), \quad (12.9)$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta ( $k_B = R/N_A = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ). Tato obecnější relace se nazývá **Debyeovou** rovnicí a vyjadřuje skutečnost, že polární molekuly mají snahu dále zvyšovat permitivitu prostředí tím, že se orientují převážně ve směru elektrického pole. S rostoucí teplotou však tepelný pohyb molekul tuto orientaci narušuje a vliv dipólových momentů molekul se postupně snižuje. Měřením teplotní závislosti

molární polarizace lze určit jak polarizovatelnost molekul, tak jejich dipólový moment.

### Příklad:

Při teplotě 20°C je relativní permitivita chlorbenzenu  $\varepsilon_1 = 5,71$ . Při 25°C poklesne na  $\varepsilon_2 = 5,62$ . Vypočítejte polarizovatelnost a dipólový moment chlorbenzenu. V daném teplotním intervalu je jeho hustota přibližně konstantní  $\rho = 1,11 \text{ g cm}^{-3}$  a  $M = 113,5 \text{ g mol}^{-1}$ .

**Řešení:** Dosazením do rovnic (12.3) a (12.9) pro obě teploty s použitím hodnot konstant  $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  a  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-2}$  dostáváme soustavu dvou rovnic o dvou neznámých

$$\frac{113,5 \cdot 10^{-3}}{1,11 \cdot 10^3} \frac{5,71 - 1}{5,71 + 2} = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 293,15} \right)$$

a

$$\frac{113,5 \cdot 10^{-3}}{1,11 \cdot 10^3} \frac{5,62 - 1}{5,62 + 2} = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15} \right).$$

Řešením této soustavy dostáváme  $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-39} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$  a  $\mu = 3,86 \cdot 10^{-30} \text{ C m} = 1,16 \text{ D}$ .

## 12.1.6. Permeabilita a susceptibilita

Vektor magnetické indukce v okolí vodiče plynoucí z **Biotova-Savartova zákona** je<sup>1</sup>

$$\vec{B} = \frac{\mu}{4\pi} \frac{I \vec{\ell} \times \vec{r}}{r^3}, \quad (12.10)$$

kde  $I$  je proud procházející vodičem,  $\vec{\ell}$  je vektor udávající jeho směr a velikost,  $\vec{r}$  je vektor určující místo měření magnetického pole a  $\times$  označuje vektorový součin.

<sup>1</sup> Platí pro krátký úsek vodiče, kde  $r \gg \ell$ .

Konstanta úměrnosti  $\mu$  je pak **permeabilita** okolního prostředí. Pro vakuum má hodnotu  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J s}^2 \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}$ . Pro jiná prostředí je permeabilita odlišná a bývá vyjadřována pomocí **relativní permeability**

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (12.11)$$

nebo častěji pomocí **magnetické susceptibility**

$$\chi = \mu_r - 1. \quad (12.12)$$

Hlavní jednotky: permeabilita  $\text{J s}^2 \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}$ ,

relativní permeabilita a susceptibilita jsou bezrozměrná čísla.

Protože různé látky dokáží magnetické pole jak zeslabovat, tak zesilovat, je magnetická susceptibilita kladná i záporná. Pro většinu běžných látek je její velikost velmi malá (řádově  $10^{-3}$  a nižší) a lze ji určit měřením síly působící na látku v poli silného magnetu. Pokud látka pole zeslabuje ( $\chi < 0$ ), je **diamagnetická**, pokud látka pole zesiluje ( $\chi > 0$ ) je **paramagnetická**. Pro několik látek s volně pohyblivými elektrony (železo, nikl, ...) se magnetické pole mnohonásobně zesiluje ( $\chi \approx 10^2$  až  $10^4$ ) a tyto látky jsou **feromagnetické**.

#### Poznámka:

Stejný symbol  $\mu$  se v této kapitole používá jak pro permeabilitu, tak pro dipólový moment molekuly (viz **12.1.3**), jedná se však o různé fyzikální vlastnosti.

### 12.1.7. Molární susceptibilita

Obdobou molární polarizace pro elektrického pole (viz **12.1.2**) je pro magnetické pole veličina nazývaná **molární susceptibilita**

$$\chi_M = \chi \frac{M}{\rho}, \quad (12.13)$$

která vyjadřuje velikost celkového magnetického momentu vyvolaného v 1 molu látky polem o indukci  $B = \mu_0$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 455 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 12.1.8. Magnetizovatelnost a magnetický moment

Pro většinu látek lze teplotní závislost molární susceptibility vyjádřit pomocí vztahu

$$\chi_M = N_A \left( \alpha_m + \frac{\mu_0 m_m^2}{3k_B T} \right), \quad (12.14)$$

který je obdobou Debyeovy rovnice (12.9) a kde  $\alpha_m$  je **magnetizovatelnost** molekul látky a  $m_m$  je jejich permanentní **magnetický moment**. Magnetický moment molekul vyplývá z kvantového chování elektronů v elektrickém poli jader atomů a je silný pro molekuly s nepárovými elektrony (viz 12.2.6). Magnetizovatelnost molekul pak vyjadřuje schopnost molekul vytvářet indukovaný magnetický moment vlivem okolního magnetického pole. Dosadíme-li pro danou látku do vztahu (12.14), dostaneme teplotní závislost susceptibility

$$\chi_M = A + \frac{B}{T}, \quad (12.15)$$

která byla již dříve objevena empiricky jako **Curieho zákon**.

Protože indukované momenty zeslabují a permanentní momenty zesilují indukcí magnetického pole, rozhodují relativní velikosti obou členů v rovnici (12.15), má-li látka diamagnetické nebo paramagnetické chování (viz 12.1.6).

### 12.1.9. Interakce systému se světlem

Posledním typem interakce látky s vnějším polem je pohlcování procházejícího světla látkou. Protože světlo je, z hlediska fyzikálních polí, vlnění elektromagnetického pole, jedná se tedy o zeslabování tohoto pole. Pro měření zeslabování světla je nutno nejprve definovat jeho **intenzitu**  $I$ , jako množství energie převedené světlem za 1 s plochou 1 m<sup>2</sup> kolmo na směr záření.

Sledujeme, jak se chová světlo při průchodu roztokem absorbující látky v rozpouštědle, které v dané oblasti vlnových délek světlo neabsorbuje. Pro roztok o látkové koncentraci  $c$  (viz 1.6.4), kdy světlo prochází vrstvou o tloušťce  $\ell$ , platí **Lambertův-Beerův zákon**

$$I' = I \cdot 10^{-\varepsilon c \ell}, \quad (12.16)$$



kde  $I'$  a  $I$  jsou intenzity světla po a před průchodem látkou a  $\varepsilon$  je **molární absorpční koeficient**. Jeho hodnota závisí na teplotě, typu rozpuštěné látky a rozpouštědla a vlnové délce procházejícího světla (12.41). Kromě absorpčního koeficientu se používá veličina

$$A = \varepsilon c \ell \quad (12.17)$$

nazývaná **absorbance** a poměr

$$T = \frac{I'}{I} \quad (12.18)$$

označovaný jako **transmittance**.

Hlavní jednotky: molární absorpční koeficient –  $\text{m}^2/\text{mol}$ ,  
absorbance a transmittance – bezrozměrné veličiny.

#### Příklad:

Měřicí celou o tloušťce 5 mm prochází světlo o vlnové délce 600 nm. Roztok v cele obsahuje  $\text{CuSO}_4$  o koncentraci  $10 \text{ mol/m}^3$ . Přitom poklesne intenzita procházejícího světla na 30 procent. Jaký je molární absorpční koeficient?

**Řešení:** Z rovnice (12.16) plyne

$$\varepsilon = -\frac{\log(I'/I)}{c \ell} = \frac{\log(0,30)}{10 \cdot 0,005} = 10,46 \text{ m}^2/\text{mol}.$$

Lambertův-Beerův zákon popisuje absorpci světla na makroskopické úrovni, kde systém je popisován jako soubor jednotlivých fází. Při tomto postupu však nelze vysvětlit, proč je světlo látkou absorbováno. K tomu je nutno popisovat systém jako soubor molekul. Tento mikroskopický přístup je obsažen v podkapitole 12.3.

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)

[◀](#)

[▶](#)

[◀](#)

[▶](#)

Strana 457 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

## 12.2. Základy kvantové mechaniky

### 12.2.1. Schrödingerova rovnice

Výchozím bodem popisu systému na mikroskopické úrovni je popis souboru částic (elementárních částic, atomů a molekul) pomocí jejich **vlnové funkce**  $\Psi$ . Vlnová funkce se získává řešením **Schrödingerovy rovnice**. Její zápis je

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\nabla^2\Psi(\vec{v}) + V(\vec{v})\Psi(\vec{v}) = E\Psi(\vec{v}), \quad (12.19)$$

kde  $\vec{v}$  je zobecněný vektor udávající polohu všech částic v systému a  $V(\vec{v})$  je potenciální energie systému. Symbolem  $\nabla^2$  je označen **Laplaceův operátor** a  $\hbar$  je **Planckova konstanta** ( $\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js). Schrödingerova rovnice má stabilní řešení pouze pro určité hodnoty  $E$ , nazývané **vlastní hodnoty** energie a jim odpovídající  $\Psi$  se nazývají **vlastní funkce**. Přitom druhá mocnina absolutní hodnoty funkce  $\Psi$  udává hustotu pravděpodobnosti výskytu systému ve stavu definovaném vektorem  $\vec{v}$ . Tato řešení jsou charakterisována jedním nebo několika celými čísly známými jako **kvantová čísla**. Pokud několika různým kombinacím kvantových čísel odpovídá stejná energie, říkáme, že daná energetická hladina je **degenerovaná**. Počet těchto kombinací se nazývá **stupeň degenerace** ( $g$ ) energetické hladiny.

### 12.2.2. Řešení Schrödingerovy rovnice

Obecné řešení Schrödingerovy rovnice pro systémy obsahující více částic je zpravidla velice složité. Často však lze její řešení získat tak, že celkovou potenciální energii systému rozdělíme na energie odpovídající jednotlivým molekulám systému

$$V(\vec{v}) = \sum_{i=1}^N V_i, \quad (12.20)$$

kde  $V(\vec{v})$  je celková potenciální energie systému o  $N$  molekulách a  $V_i$  jsou energie jednotlivých molekul. Pro každou molekulu pak separujeme členy odpovídající různým druhům pohybů:

- translaci molekuly
- rotaci molekuly
- vibraci molekuly
- pohybu elektronů kolem jader

$$V_i = V_{trans} + V_{rot} + V_{vib} + V_{el}. \quad (12.21)$$

Oddělíme tak od sebe také vlnové funkce a odpovídající vlastní energie těchto pohybů. Řešení Schrödingerovy rovnice pro základní druhy pohybu částic jsou obsahem následujících oddílů.

### 12.2.3. Translace molekuly

Nejjednodušším případem pohybu molekuly je její posun (translace) uvnitř kvádrů o stranách  $a$ ,  $b$  a  $c$ . Schrödingerova rovnice má tvar

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V_{trans}(x,y,z)\Psi = E_{trans} \Psi, \quad (12.22)$$

kde  $V_{trans}(x,y,z)$  je potenciální energie částice dána vztahem

$$V_{trans}(x,y,z) = \begin{cases} 0, & \text{uvnitř kvádrů} \\ \infty, & \text{vně kvádrů.} \end{cases} \quad (12.23)$$

Translační energie částice je pak dána vlastními hodnotami

$$E_{trans} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right), \quad (12.24)$$

kde  $n_x$ ,  $n_y$  a  $n_z$  jsou translační kvantová čísla ( $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ ). Každé trojici čísel  $n_x, n_y$  a  $n_z$  odpovídá jediná vlnová funkce a stupeň degenerace  $g = 1$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 459 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 12.2.4. Rotace

Dalším typem pohybu molekuly je její rotace. Nejjednodušším modelem molekuly je **tuhý rotor**, tj. dvojice atomů s pevnou vzdáleností  $r$ . Jeho energie je dána vztahem

$$V_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2, \quad (12.25)$$

kde  $\omega$  je úhlová rychlost rotace a

$$I = \mu r^2, \quad (12.26)$$

je **moment setrvačnosti** vyjádřený pomocí **redukované hmotnosti**

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (12.27)$$

a  $m_1$  a  $m_2$  jsou hmotnosti atomů tvořících molekulu.

### Příklad:

Vypočítejte redukovanou hmotnost molekuly  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ .

**Řešení:** Hmotnosti atomů se spočítají jako podíl atomové hmotnosti a Avogardovy konstanty (viz **1.5.2**)

$$m_H = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g},$$

$$m_{Cl} = \frac{35}{6,022 \cdot 10^{23}} = 5,18 \cdot 10^{-23} \text{ g}.$$

Redukovaná hmotnost je pak

$$\mu = \frac{1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 5,18 \cdot 10^{-23}}{1,66 \cdot 10^{-24} + 5,18 \cdot 10^{-23}} = 1,61 \cdot 10^{-24} \text{ g}.$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 460 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Redukovaná hmotnost molekuly je tedy nepatrně nižší než je hmotnost vodíkového atomu.

Vlastní hodnoty energie jsou

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1), \quad (12.28)$$

kde  $l = 0, 1, \dots$  je rotační kvantové číslo. Hodnoty energie pro  $l > 0$  odpovídají několika vlastním funkcím, jejichž tvar závisí na dalším kvantovém čísle  $m$ , ( $|m| \leq l$ ). Energetické hladiny tuhého rotoru jsou tedy degenerovány a stupeň degenerace  $g$  je

$$g = 2l + 1. \quad (12.29)$$

Obecné uzavřené řešení Schrödingerovy rovnice pro rotaci složitějších molekul neexistuje a je možné je získat pouze aproximativně.

## 12.2.5. Vibrace

Posledním typem pohybu molekuly je vibrace. Pro nejjednodušší dvouatomovou molekulu lze její potenciální energii přibližně psát jako **harmonický oscilátor**

$$V_{vib} = \frac{1}{2} \kappa x^2, \quad (12.30)$$

kde  $x$  je odchylka vzdálenosti atomů od rovnovážné polohy odpovídající minimální potenciální energii. Konstanta úměrnosti  $\kappa$  je **silová konstanta** vibrace, která je mírou síly, jakou je molekula v rovnovážné poloze přidržována. Čím vyšší je hodnota  $\kappa$ , tím vyšší je síla vracející částici do rovnovážné polohy. Vlastní hodnoty vibrační energie vyplývající z řešení Schrödingerovy rovnice (12.19) jsou

$$E_{vib} = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (12.31)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana 461 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $v$  je vibrační kvantové číslo a  $\nu$  je charakteristická frekvence vibrace daná vztahem

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}, \quad (12.32)$$

kde  $\mu$  je opět redukovaná hmotnost (12.27).

Vibrační kvantové číslo nabývá hodnot  $v = 0, 1, 2, \dots$ . Nejnižší hladina energie odpovídající  $v = 0$  bývá označována jako **energie nulového bodu**. Stupeň degenerace jednotlivých hladin  $g = 1$ .

Pro kmity víceatomových molekul platí vztah

$$E_{vib} = \sum_i h\nu_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right), \quad (12.33)$$

kde součet se provádí přes všechny možné typy nezávislých vibrací molekul, kterým odpovídají vibrační frekvence  $\nu_i$ .

#### Poznámka:

Při přesnějším popisu vibrací molekul se zjišťuje, že pro vyšší vibrační kvantová čísla se energie odchylují od hodnot odpovídajících harmonickým kmitům. Díky této anharmonicitě vibrací pak má závislost energie na kvantovém čísle tvar  $E_{vib} = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2$ , kde  $x_e$  je anharmonická konstanta.

### 12.2.6. Pohyb elektronů kolem jádra

Dalším důležitým typem pohybu je pohyb elektronů v elektrostatickém poli jádra atomu. Pro interakci jediného elektronu s kladně nabitým jádrem, jaká například nastává v případě izolovaného atomu vodíku nebo kationu  $\text{He}^+$ , platí pro potenciální energii vztah

$$V_{el}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}, \quad (12.34)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 462 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $r$  je vzdálenost jádra a elektronu,  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua (viz **12.1.1**),  $e$  je velikost elementárního náboje ( $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C) a  $Ze$  je náboj jádra.

V nepřítomnosti vnějšího elektromagnetického pole závisí energie atomu pouze na **hlavním** kvantovém čísle  $n$

$$E_{el} = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}, \quad (12.35)$$

kde  $\mu$  je redukovaná hmotnost soustavy elektron-jádro. Přitom platí, že  $n = 1, 2, 3, \dots$

Pro  $n = 1$  má Schrödingerova rovnice pouze jediné řešení odpovídající minimální energii atomu. Je to **základní stav**, který elektron zaujme v rovnováze. Vlastní vlnová funkce je sfericky symetrická s nejpravděpodobnější vzdáleností elektronu a jádra

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2 Z}. \quad (12.36)$$

Nahradíme-li v této rovnici  $\mu = m_e = 9,109 \cdot 10^{-31}$  kg a dosadíme  $Z=1$ , dostaneme veličinu označovanou  $a_0$

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 5,292 \cdot 10^{-11} \text{ m}. \quad (12.37)$$

Její hodnota se v chemické fyzice používá jako jedna z pomocných jednotek vzdálenosti a bývá nazývána **Bohrův poloměr**.

Pokud je do atomu dodána další energie, může elektron přejít z rovnovážného stavu do stavu s vyšší energií ( $n > 1$ ) nazývaného **excitovaný stav**. Pro tyto stavy existuje vždy několik vlnových funkcí odpovídajících různým hodnotám **vedlejšího** ( $l$ ) a **magnetického** ( $m$ ) kvantového čísla; jejich energie jsou tedy degenerovány.

V přítomnosti magnetického pole se pro kvantová čísla  $m > 0$  energie atomů změní. Změnu energie atomu lze interpretovat jako interakci magnetického pole s pohybujícím se elektronem, vytvářejícím kolem jádra proudovou smyčku. Platí přitom

$$\Delta E_{el} = \frac{e h}{4 \pi m_e} m B = m_B m B, \quad (12.38)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀

▶▶

◀

▶

Strana **463** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $B$  je magnetická indukce pole (definovaná vztahem (12.10)) a  $m_B$  je magnetický moment elektronu  $m_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$ , který se nazývá **Bohrův magneton**. Protože magnetické kvantové číslo  $m$  má jak kladné, tak záporné hodnoty, může se energie atomu proti (12.35) zvýšit i snížit.

Elektron a jádro atomu vykazují při interakci s magnetickým polem další vlastnost nazývanou **spin**. Velikost spinu elektronu je  $\pm 1/2$ , spin jádra závisí na počtu nukleonů a nabývá hodnot, které jsou celočíselnými násobky jedné poloviny. Změna energie vlivem interakce magnetického pole se spinem elektronu je dána

$$\Delta E_{el} = g_e m_B s B, \quad (12.39)$$

kde  $g_e$  je korekční faktor ( $g_e = 2,00232$ ) a  $s$  spinové kvantové číslo elektronu.

#### Poznámka:

S vnějším magnetickým polem může interagovat samotné jádro, které může mít také vlastní spin. Změna energie způsobená interakcí magnetického pole se spinem jádra je

$$\Delta E_{jad} = g_N m_N S B, \quad (12.40)$$

kde  $g_N$  je korekční faktor závisející na typu jádra,  $S$  celkové spinové kvantové číslo jádra a  $m_N$  je jaderný Bohrův magneton, který je definován obdobně jako ve vztahu (12.38), pouze hmotnost elektronu je nahrazena hmotností jádra.

Kompletní výpočet energie atomů obsahujících více elektronů, je velmi složitý. Potenciální energie v Schrödingerově rovnici totiž zahrnuje další členy, jako je vzájemné odpuzování elektronů, a lze ji řešit pouze aproximativně. Nicméně pro každý druh atomu existuje jedinečná sada možných energetických stavů, které mohou jeho elektrony obsazovat.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 464 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



## 12.3. Interakce molekul s elektromagnetickým zářením

V oddíle **12.1.9** jsme se zabývali interakcí látek se zářením (světlem), kdy záření bylo interpretováno jako proměnlivé elektromagnetické pole. Záření však lze vysvětlit také jako proud nehmotných částic - **fotonů**. Vzhledem k tomuto podvojnému charakteru elektromagnetického záření se pro jeho charakterizaci používají veličiny dvojího druhu - vlnové a částicové.

### 12.3.1. Vlnové charakteristiky záření

Základní charakteristikou každého vlnění je jeho **frekvence**,  $\nu$ , definovaná počtem kmitů za jednotku času.

Další veličinou je **vlnová délka**,  $\lambda$ , vzdálenost, kterou vlnění urazí během jednoho kmitu. Vlnová délka závisí na rychlosti záření a je nejdelší při pohybu ve vakuu, kde platí

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \quad (12.41)$$

kde  $c$  je rychlost světla ve vakuu ( $c = 3 \cdot 10^8$  m/s).

Pro charakteristiku spekter se používá další veličina - **vlnočet**,  $\tilde{\nu}$ , která představuje počet vln na jednotku délky

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}. \quad (12.42)$$

Hlavní jednotky: frekvence záření – Hz ( kmit za sekundu),  
vlnová délka – m,  
vlnočet –  $\text{m}^{-1}$ .

#### Příklad:

Frekvence červeného světla je přibližně  $4,3 \cdot 10^{14}$  Hz. Vypočtete jeho vlnovou délku a vlnočet.

**Řešení:**

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{4,3 \cdot 10^{14}} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 700 \text{ nm}, \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{7 \cdot 10^{-7}} = 1,43 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}.$$

(12.43)

### 12.3.2. Částicové charakteristiky záření

Z částicového charakteru záření plyne, že energie záření je rozdělena do dále nedělitelných množství - **kvant**, která představují energie jednotlivých fotonů. Energie jednoho fotonu závisí na frekvenci záření a je dána **Planckovým** zákonem

$$E = h\nu, \quad (12.44)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta (viz **12.2**). Čím vyšší je frekvence záření, tím vyšší je energie jednotlivých fotonů. Intenzita záření (viz **12.1.9**) je dána součinem počtu fotonů prolétajících jednotkovou plochou za jednotku času a jejich energií.

**Příklad:**

Jaká je energie jednoho fotonu červeného světla o vlnové délce 700 nm?

**Řešení:**

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{700 \cdot 10^{-9}} = 2,84 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

### 12.3.3. Spektrum

V důsledku kvantového chování fotonu (viz **12.3.2**) a kvantování energetických stavů molekul (viz **12.2**) závisí vzájemná interakce elektromagnetického záření a látky pro každou látku na vlnové délce záření. Tuto závislost vyjádřenou nejčastěji jako závislost

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **466** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

molárního absorpčního koeficientu (viz **12.1.9**) na vlnové délce, frekvenci nebo vlnótu tohoto záření pak nazýváme **spektr**em.

Spektra látek lze rozlišit pomocí několika kritérii.

- Z hlediska vlnové délky použitého záření rozlišujeme spektra na **radiovlnná**, **mikrovlnná**, **infračervená**, **pro viditelné světlo**, **ultrafialová** a **rentgenová**.
- Podle zdroje použitých fotonů lze spektra rozdělit na **emisní**, kdy měříme charakteristiky fotonů vznikajících v látce, **absorpční**, kdy měříme množství fotonů pohlcovaných látkou, a **Ramanova**, kdy měříme, jak se změni vlnová délka fotonů po jejich srážce s molekulami.
- Podle typu kvantových stavů molekul rozlišujeme spektra **elektronová**, **vibrační**, **rotační** a **magnetické rezonance**.
- Z hlediska vzhledu vznikajícího spektra, pak lze spektra přibližně dělit na **čárová**, kdy dochází k interakci v úzkých oblastech vlnových délek, které jsou od sebe zpravidla výrazně oddělené, a **spojitá**, kdy dochází k absorpci v širších oblastech vlnových délek (pásech), které se navíc mezi sebou často překrývají.

Přibližná souvislost různých rozdělení spekter podle jednotlivých kategorií vyplývá z následující tabulky:



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **467** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Typ spektra	Charakteristiky záření		Typ kvantových přechodů
	frekvence [Hz]	vlnová délka [m]	
rentgenové	$3 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{-12}$ - $1 \cdot 10^{-8}$	přechod vnitřních elektronů
ultrafialové	$7,7 \cdot 10^{14}$ - $3 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-7}$	přechod valenčních elektronů
viditelné	$3,8 \cdot 10^{14}$ - $7,7 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{-7}$ - $7,9 \cdot 10^{-7}$	přechod valenčních elektronů
infračervené	$1 \cdot 10^{11}$ - $3,8 \cdot 10^{14}$	$7,9 \cdot 10^{-7}$ - $3 \cdot 10^{-3}$	vibrace a rotace
mikrovlnné	$3 \cdot 10^8$ - $1 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{-3}$ - $1$	ESR <sup>1</sup> , rotace těžkých molekul
radiofrekvenční	$3 \cdot 10^6$ - $3 \cdot 10^8$	$1$ - $100$	NMR <sup>1</sup>

### 12.3.4. Elektronová spektra

Nejjednodušší spektrum elektronových přechodů je spojeno s absorpcí nebo emisí fotonu v izolovaném atomu vodíku. Energie atomu vodíku nabývá hodnot daných vztahem (12.35), energetická změna při přechodu mezi různými kvantovými stavy je tedy

$$\Delta E = \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (12.45)$$

kde  $n_1$  a  $n_2$  jsou hlavní kvantová čísla stavů, mezi nimiž dochází k přeskoku elektronu. Energie vyzářeného nebo pohlceného fotonu je rovna této změně energie atomu. Dosadíme-li z (12.35) do Planckova zákona (12.44), dostaneme pro vlnočet záření

$$\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (12.46)$$

<sup>1</sup>ESR – elektronová spinová rezonance a NMR – nukleární magnetická rezonance (viz 12.3.7)

kde

$$\mathcal{R}_H = \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} = 1,09737 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (12.47)$$

je **Rydbergova** konstanta vodíkového atomu. Jednotlivé vlnočty pro konstantní kvantové číslo  $n_1$ , tvoří sérii postupně se přibližujících hodnot, kterou nazýváme spektrální **sérií čar**. V ultrafialové oblasti se nalézá **Lymanova** série ( $n_1 = 1$ ), ve viditelné oblasti **Balmerova** série ( $n_1 = 2$ ), **Paschenova** ( $n_1 = 3$ ) a další série pak leží v oblasti infračerveného záření. Každá série je zakončena shlukem čar, blížících se vlnočtu odpovídajícímu limitě  $n_2 \rightarrow \infty$ , která se označuje **hrana série** a odpovídá **disociační energii** elektronu od jádra.

Ostatní atomová spektra jsou díky složitosti energetických hladin víceelektronových atomů podstatně složitější. Jedná se však o podobná čárová spektra, která jsou jednoznačně určena druhem atomu a poskytují tak možnost identifikace prvků spektroskopickou metodou.

Pro atomy s více elektrony může mimo to docházet také k přeskokům elektronů mezi vnitřními a excitovanými elektronovými hladinami. Tyto přeskoky odpovídají podstatně vyšším energetickým změnám, takže frekvence odpovídajícího záření je v rentgenové oblasti. Pro vlnočty záření platí vztah

$$\tilde{\nu} = \mathcal{R}_H (Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (12.48)$$

kde  $Z$  je atomové číslo prvku a  $\sigma$  konstanta odpovídající dané sérii. Předchozí vztah lze přepsat do tvaru **Moseleyho** zákona

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = a Z + b, \quad (12.49)$$

kde  $a$  a  $b$  jsou konstanty, charakteristické pro sérii.

Elektronová spektra molekul jsou opět ještě složitější. Vlivem vzájemného ovlivnění mezi mnoha elektrony a jádry v molekule zde dochází k interakci s fotony při mnoha různých vlnových délkách a výsledné spektrum nemá formu čar, ale závislosti absorpčního koeficientu (viz **12.1.9**) na vlnové délce záření. Maxima na této



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 469 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

křivce zpravidla odpovídají přechodům vazebných elektronů mezi různými energetickými stavy.

### 12.3.5. Vibrační a rotační spektra

U dvou a víceatomových molekul dochází k absorpci fotonů také díky kvantování vibrační energie molekul (viz **12.2.5**). Protože k přechodům mezi jednotlivými kvantovými stavy dochází pouze při změně vibračního kvantového čísla o jednotku,  $\Delta v_i = \pm 1$ , odpovídá každé vibrační frekvenci jediné maximum, kde dochází k absorpci fotonů o frekvenci odpovídající charakteristické frekvenci vibrace (**12.33**). Protože pro složitější (zejména organické) molekuly lze jednotlivé vibrační frekvence přiřadit určitým funkčním skupinám, je možno vibrační spektrum použít na identifikaci struktury molekul.

#### Poznámka:

Při uplatnění anharmonických členů do výpočtu energie se ve spektru objeví i další absorpční maxima odpovídající přechodům na tyto excitovaná stavy.

Podobně jako vibrace je i rotace molekul kvantována (viz **12.2.4**). Protože ale rozdíly mezi kvantovými hladinami energie pro rotaci jsou relativně malé, projevuje se rotace zejména na vzhledu vibračních spekter. Pro spektra s malým rozlišením tak dochází k rozšíření oblasti frekvencí, kde dochází k absorpci a vzniká tak **absorpční pás**. U spekter s velkým rozlišením dochází k rozštěpení do několika absorpčních maxim. Pro lineární molekuly je rozdíl mezi frekvencemi absorpčních maxim dán vztahem

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 I}, \quad (12.50)$$

kde  $I$  je rotační moment definovaný rovnicí (**12.26**). Výsledné spektrum tedy závisí na kvantování rotačních i vibračních pohybů a bývá nazýváno **rotačně-vibrační** spektrum.

K tomu, aby mohla výše uvedená spektra vzniknout, musí se při pohybu molekul měnit v jejich okolí elektromagnetické pole. Nutnou podmínkou vzniku spektra je tedy



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **470** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

změna celkového dipólového momentu (viz **12.1.3**) molekuly při vibraci nebo nulu-  
lový dipólový moment pro rotaci.

#### Příklad:

Jaká je vzdálenost atomů v molekule  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ , je-li rozdíl vlnočtů rotačních maxim 2060  $\text{m}^{-1}$ ?

**Řešení:** Ze vztahu (12.50) plyne pro rotační moment

$$I = \frac{h}{4\pi^2 \Delta\nu} = \frac{h}{4\pi^2 c \Delta\tilde{\nu}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{4 \cdot 3,14^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 2060} = 2,72 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2.$$

Protože redukovaná hmotnost molekuly je  $1,61 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  (viz příklad v oddíle **12.2.4**), je meziatomová vzdálenost

$$r = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{2,72 \cdot 10^{-47}}{1,61 \cdot 10^{-27}}} = 1,30 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,13 \text{ nm}.$$

### 12.3.6. Ramanova spektra

Rotující a vibrující molekuly mohou interagovat s elektromagnetickým zářením i jiným způsobem, než je absorpce nebo emise fotonů. Foton může při srážce s molekulou pouze změnit svoji energii a tedy také frekvenci záření. Nejčastěji udává změna energie fotonu změnu rotační nebo vibrační energie molekuly před a po srážce

$$\Delta E = h \Delta\nu. \quad (12.51)$$

Spektra tohoto typu se nazývají **Ramanova** spektra.

Pokud během srážky foton část své energie ztratil a jeho frekvence po srážce je tedy nižší, jedná se o **Stokesovo** záření. Získal-li naopak foton další energii po srážce s již předtím excitovanou molekulou, jde o **anti-Stokesovo** záření.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana **471** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Podmínkou vzniku maxima v Ramanově spektru je, aby při změně vibrační energie došlo ke změně polarizovatelnosti molekuly (viz **12.1.4**), nebo aby se při rotaci molekuly se měnila její polarizovatelnost ve směru záření, aby tedy polarizovatelnost molekuly nebyla shodná ve všech směrech. Ramanova spektra tak doplňují informace získávané pomocí absorpčních rotačně-vibračních spekter.

### 12.3.7. Spektra magnetické rezonance

Protože v přítomnosti magnetického pole se může měnit energie elektronů a jader v závislosti na spinovém kvantovém čísle (viz **(12.39)** a **(12.40)**), mohou být fotony vhodně zvoleného záření absorbovány a zpětně emitovány při přechodu molekul mezi spinovými kvantovými stavy, jde tedy o rezonanční interakci mezi molekulou a zářením.

Pokud molekula s lichým počtem elektronů přechází mezi stavy danými kvantovými čísly  $s = -\frac{1}{2}$  a  $s = +\frac{1}{2}$ , jedná se o **elektronovou spinovou rezonanci** (ESR) a rezonanční frekvence je dána

$$\nu = \frac{g_e m_B B}{h}. \quad (12.52)$$

Výsledná frekvence závisí na velikosti magnetického pole a bývá v oblasti mikrovlnného záření. Hlavní oblastí použití ESR je detekce volných radikálů v chemické kinetice.

Pokud s magnetickým polem interaguje spin jádra, hovoříme o **nukleární magnetické rezonanci** (NMR). Rezonanční frekvence je dána vztahem

$$\nu = \frac{g_N m_N B}{h} \quad (12.53)$$

a uplatňuje se u atomů s nenulovým spinovým momentem jádra, zejména u vodíku. Magnetická indukce, působící na jádro atomu je však ovlivněna magnetickým momentem okolních elektronů. Přesná hodnota rezonanční frekvence je pak různá pro odlišné funkční skupiny obsahující vodík (např. OH, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>). Relativní změna rezonanční frekvence

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (12.54)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀ ▶▶

◀ ▶

Strana **472** z **519**

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



se nazývá **chemický posun** a  $\nu_{ref}$  je rezonanční frekvence referenční látky (zpravidla tetrametylsilanu).

**Příklad:**

Jaký bude posun rezonanční frekvence pro látku, jejíž chemický posun je  $\delta = 1$  ppm, pracuje-li spektrometr při frekvenci 500 MHz?

**Řešení:** Chemický posun 1 ppm je relativní posun frekvence o  $10^{-6}$ . Platí tedy

$$\nu - \nu_{ref} = \delta \nu_{ref} = 10^{-6} \cdot 500 \cdot 10^6 = 500 \text{ Hz}.$$

Rezonanční frekvenci je tedy nutno měřit velmi přesně.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 473 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## Kapitola 13

# Fyzikální chemie povrchů

*Lord Kelvin*  
*(W.Thomson)*

*(1824 - 1907)*



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 474 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 13.1. Fázová rozhraní

Je-li v systému obsaženo více fází (viz **1.1.4**), je oblast, kde se stýkají dvě fáze nazývána **fázové rozhraní**. Toto rozhraní je charakterizováno svou plochou a u zakřivených rozhraní též křivostí povrchu. Pokud je plocha fázového rozhraní relativně malá, lze její vliv na celkové chování systému zpravidla zanedbat, při větším fázovém rozhraní je však nutno její vlastnosti do celkového popisu systému zahrnout.

### 13.1.1. Mezifázové napětí

Na vytvoření fázového rozhraní o infinitezimálně malé ploše velikosti  $dA$  se spotřebuje povrchová práce

$$dw = \gamma_{ff} dA, \quad (13.1)$$

kde konstanta úměrnosti  $\gamma_{ff}$  je **mezifázové napětí**.

*Symbolika* : Index  $ff$  pak určuje druh fází, které se na fázovém rozhraní stýkají tedy např.  $\gamma_{sl}$  pro rozhraní pevné a kapalně fáze.

Hlavní jednotka :  $\text{J/m}^2 = \text{N/m}$ .

#### Poznámka:

Název mezifázové napětí se používá proto, že číselně je hodnota mezifázového napětí rovna síle, působící kolmo na 1 m délky ve směru povrchu (tečná síla) proti jeho zvětšování.

Hodnota mezifázového napětí závisí na teplotě, tlaku a složení obou fází v dotyku. Teplotní závislost je popsána v oddíle (**13.1.8**). Pro jednosložkový systém je tlak v systému již specifikován rovnovážným stavem obou fází, mezifázové napětí tudíž závisí pouze na teplotě (tlak je roven rovnovážnému tlaku). Závislost na složení pro vícesložkové systémy je popsána v (**13.1.9**). Tlaková závislost je, vzhledem k tomu, že alespoň jedna z fází je kondenzovaná, poměrně malá a lze ji zpravidla zanedbat.

### 13.1.2. Zobecněné Gibbsovy rovnice

Zahrnutím povrchové práce do Gibbsových rovnic (viz 3.4) představujících spojené formulace I. a II. věty termodynamické v uzavřeném systému dostáváme

$$dU = TdS - pdV + \gamma_{ff}dA, \quad (13.2)$$

$$dH = TdS + Vdp + \gamma_{ff}dA, \quad (13.3)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma_{ff}dA, \quad (13.4)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma_{ff}dA. \quad (13.5)$$

Z těchto relací můžeme mezifázové napětí definovat vztahy

$$\gamma_{ff} = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p} = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}. \quad (13.6)$$

### 13.1.3. Mezifázová energie

Energie mezifázového rozhraní  $\sigma_{ff}$  zahrnuje vedle práce potřebné na vytvoření rozhraní i teplo spojené se změnou velikosti povrchu a je dána vztahem

$$\sigma_{ff} = \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V}. \quad (13.7)$$

Aplikací Maxwellových relací (viz 3.4.3) na Gibbsovy rovnice dostaneme

$$\sigma_{ff} = \gamma_{ff} - T \left( \frac{\partial \gamma_{ff}}{\partial T} \right)_{V,A}. \quad (13.8)$$

Hodnota  $-T(\partial \gamma_{ff} / \partial T)$  odpovídá teplu vyměněnému s okolím vztaženému na jednotkovou plochu. Při změně plochy o  $\Delta A$  dostaneme

$$q = -T \left( \frac{\partial \gamma_{ff}}{\partial T} \right) \Delta A. \quad (13.9)$$

### Poznámka:

Celková mezifázová energie je daleko méně závislá na teplotě než samotné mezifázové napětí.

### Příklad:

Určete práci, teplo a změnu vnitřní energie u vody, jestliže se při teplotě 291 K zvýší její mezifázová plocha mezi kapalinou a párou o  $2 \text{ m}^2$ . Pro vodu při teplotě 291 K platí:  $\gamma_{\ell g} = 73 \text{ mN/m}$ ,  $(\partial\gamma_{\ell g}/\partial T) = -0,145 \text{ mN/(m K)}$ .

**Řešení:** Práce je dána vztahem (13.1), tj.  $w = \gamma_{\ell g} \Delta A$  a tudíž bude platit  $w = 2 \cdot 73 \cdot 10^{-3} = 0,146 \text{ N m} = 0,146 \text{ J}$ .

Teplo je možno určit ze vztahu (13.9) a tedy  $Q = -2 \cdot 291(-0,145 \cdot 10^{-3}) = 84,4 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ .

Z prvé věty termodynamické ( $\Delta U = Q + W$ ) dostaneme  $\Delta U = 0,146 + 0,0844 = 0,2304 \text{ J}$ .

Z výsledku tohoto příkladu je zřejmé, že za normálních okolností, kdy je změna povrchu relativně malá, nemusíme z hlediska energetického ke změnám povrchu přihlížet.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 477 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 13.1.4. Povrchové napětí a povrchová energie

Pokud se jedná o fázové rozhraní mezi kapalnou a plynnou (parní) fází, mluvíme místo o mezifázovém napětí spíše o povrchovém napětí.

Symbolika : Pro označování povrchového napětí se často vynechávají indexy označující dotýkající se fáze, tedy  $\gamma_{\ell g} \equiv \gamma$ .

Pro jednosložkový systém závisí povrchového napětí vlastnosti pouze na teplotě (tlak

je roven rovnovážnému tlaku par) a povrchová energie je

$$\sigma = \gamma - T \left( \frac{d\gamma}{dT} \right). \quad (13.10)$$

#### Příklad:

Vysvětlíte proč kapalina v beztížném prostoru zaujme samovolně tvar koule?

**Řešení:** Protože koule je těleso, které má pro zadaný objem minimální vnější povrch, je také její energie povrchu nejmenší. Každý jiný tvar tělesa má energii vyšší a z energetického hlediska je méně výhodný.

### 13.1.5. Kohezní práce, adhezní práce a rozestírací koeficient

Mimo mezifázového napětí a energie se pro popis fázových rozhraní používají ještě další veličiny. Práce potřebná na roztržení souvislého sloupce kapaliny o jednotkovém průřezu na dvě části tak, aby se v prostoru mezi nimi vytvořila pára, se nazývá **kohezní práce**,  $w_k$ . Ta je vázána k povrchovému napětí vztahem

$$w_k = 2\gamma_{lg} = 2\gamma. \quad (13.11)$$

Práce potřebná na odtržení kapalně a pevné fáze a vytvoření fázových rozhraní kapalina-pára a pevná látka-pára vztažená na jednotkovou plochu se nazývá **adhezní práce**,  $w_a$ . Je přitom rovna

$$w_a = \gamma_{lg} + \gamma_{sg} - \gamma_{sl}. \quad (13.12)$$

Rozdíl mezi adhezní a kohezní prací je **rozestírací koeficient**,  $S_R$ ,

$$S_R = w_a - w_k = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg}. \quad (13.13)$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 478 z 519

Zpět

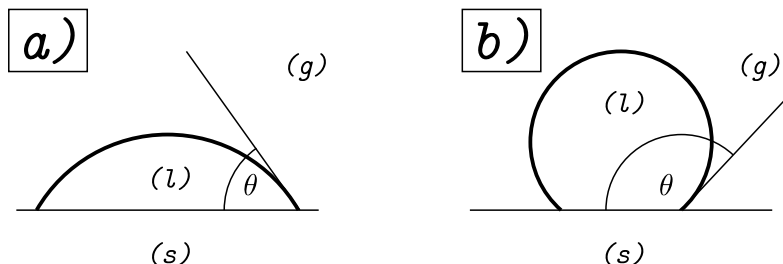
Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 13.1.6. Úhel smáčení

Je-li rozestírací koeficient kapaliny na pevné látce kladný, tedy je-li adhezní práce větší než kohezní práce, rozestře se kapalina na pevném povrchu. Dochází tak k **úplnému smáčení** pevné fáze kapalinou. Pokud je ale rozestírací koeficient záporný, utvoří



Obr. 13.1: Dva případy smáčení pevné látky

kapalina na povrchu kapky (viz obr. 13.1) a mezi mezifázovými napětími platí vztah

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta, \quad (13.14)$$

kde  $\theta$  je **úhel smáčení**, tedy úhel, který vytvoří kapalná fáze při styku s povrchem. Podle hodnoty tohoto úhlu rozeznáváme dva případy

- $\theta < \pi/2$  - povrch pevné látky je (neúplně) smáčen (obr. 13.1a),
- $\theta > \pi/2$  - povrch tělesa se nesmáčí (obr. 13.1b).

Pokud jsou v systému vedle fáze plynné dvě navzájem omezeně mísitelné kapaliny, můžeme rovněž použít vztah (13.13) s tím, že roli pevné fáze přebírá spodní kapalná fáze.

### Příklad:

Zjistěte rozestíratelnost n-oktanolu(oct) na vodě(w) a vody na bromoformu(brm) při 20°C. K dispozici jsou tato data (20°C):

$$\begin{aligned}\gamma_w &= \gamma_{w,g} = 72,5 \text{ mN/m}, \quad \gamma_{oct} = \gamma_{oct,g} = 27,5 \text{ mN/m}, \\ \gamma_{w,oct} &= 8,5 \text{ mN/m}, \quad \gamma_{brm} = \gamma_{brm,g} = 41,5 \text{ mN/m}, \quad \gamma_{brm,w} = 40,8 \text{ mN/m}.\end{aligned}$$

**Řešení:** U systému vzduch+oktanol+voda dosazením do (13.13) získáme (spodní vrstvou je voda)

$$S_R = \gamma_{w,g} - \gamma_{w,oct} - \gamma_{oct,g} = 72,5 - 8,5 - 27,5 = 36,5 > 0$$

a n-oktanol se na vodě rozestírá a nevytvoří samostatné oddělené kapičky.

V případě systému vzduch+voda+bromoform (spodní fází je bromoform) platí

$$S_R = \gamma_{brm,g} - \gamma_{brm,w} - \gamma_{w,g} = 41,5 - 40,8 - 72,5 = -71,8 < 0$$

a tudíž se voda na bromoformu nerozprostře a v případě malého množství vody vytvoří kapičky.

### 13.1.7. Laplaceova-Youngova rovnice a Kelvinova rovnice

Pokud je mezifázový povrch zakřiven, ovlivňuje mezifázové napětí i další termodynamické vlastnosti systému.

Je-li například kapalná fáze ve formě kapiček o poloměru  $r$ , kolem níž je plynná fáze, platí pro tlaky v obou fázích **Laplaceova-Youngova rovnice**

$$p^{(\ell)} - p^{(g)} = \Delta p = \frac{2\gamma}{r}, \quad (13.15)$$

kde  $p^{(\ell)}$  a  $p^{(g)}$  jsou tlaky v kapalině a v okolní plynné fázi. V kapalně fázi je tedy vyšší



tlak než v plynu.

Obdobně je uvnitř bublinky obklopené kapalinou vyšší tlak než v kapalině

$$p^{(g)} - p^{(\ell)} = \Delta p = \frac{2\gamma}{r}. \quad (13.16)$$

#### Příklad:

Určete, o kolik je větší tlak uvnitř mýdlové bubliny (obr. 13.2) o poloměru  $r$ , než je okolní atmosférický tlak. Povrchové napětí mýdlového roztoku, tvořícího obal bubliny, je  $\gamma$ .

**Řešení:** Podle Laplaceovy-Youngovy rovnice (13.15) platí mezi atmosférickým tlakem a tlakem v kapalině tvořící obal bubliny

$$p^{(\ell)} - p^{(g1)} = \frac{2\gamma}{r_1}$$

a mezi tlakem v kapalině a uvnitř bubliny

$$p^{(g2)} - p^{(\ell)} = \frac{2\gamma}{r_2}.$$

Sečtením za předpokladu, že  $r_1 \approx r_2 \approx r$  platí

$$p^{(g2)} - p^{(g1)} = \frac{4\gamma}{r}.$$

Vzhledem k tomu, že kapalina v kapičce má větší tlak než kapalina nad nezakřiveným povrchem, má i větší chemický potenciál či fugacitu.

*Symbolika* : Chemický potenciál či fugacitu pro zakřivený povrch označíme dolním indexem  $r$ . Stejně veličiny pro rovný povrch jsou označeny horním indexem  $\circ$ .



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



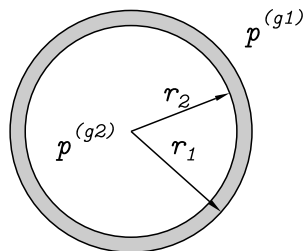
Strana 481 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



Obr. 13.2: K tlaku uvnitř bubliny

Platí zde **Kelvinova rovnice**

$$\Delta\mu = \mu_r - \mu^\ominus = RT \ln \frac{f_r}{f^\ominus} = \int_{p^\ominus}^{p^\ominus + 2\gamma/r} V_m^{(\ell)} dp = \frac{2\gamma V_m^{(\ell)}}{r}, \quad (13.17)$$

kde  $f_r$  je fugacita látky v kapičce o poloměru  $r$ ,  $f^\ominus = f(T)$  je fugacita látky v nasyceném stavu s nezakřiveným povrchem,  $\gamma$  je povrchové napětí,  $V_m^{(\ell)}$  molární objem kapaliny.

#### Poznámka:

Je-li v systému přítomna kapalina jak ve formě kapiček, tak jako běžná kapalina (např. v kádince), je fugacita kapaliny v kapičkách větší, než fugacita páry nebo fugacita rovnovážné kapaliny nad nezakřiveným povrchem. Kapičky se proto budou postupně vypařovat, až úplně vymizí.

Podobně lze popsat také chování mezi kapalnou a pevnou fází (pokud bychom u krystalů uvažovali kulovitý tvar). Zde je však nutno pracovat s mezifázovým napětím  $\gamma_{sl}$  a chemickým potenciálem. Analogem Kelvinovy rovnice je vztah

$$\Delta\mu = \mu_r - \mu^\ominus = RT \ln \frac{f_r}{f^\ominus} = \frac{2\gamma_{sl} V_m^{(s)}}{r}, \quad (13.18)$$

kde  $\mu_r$  je chemický potenciál pevné látky v krystalu o poloměru  $r$ ,  $\mu^\ominus$  je chemický potenciál pevné látky v krystalu nekonečně velkém,  $\gamma_{sl}$  je mezifázové napětí mezi roztokem a pevnou fází a  $V_m^{(s)}$  molární objem pevné látky.

#### Poznámka:

Při exaktním popisu je nutno vzít v úvahu nekulový tvar krystalu a různá povrchová napětí na různých plochách krystalu.

### 13.1.8. Závislost povrchového napětí na teplotě

Povrchové napětí kapaliny, která je v rovnováze se svou parou, zpravidla klesá s teplotou a v kritickém bodě je nulové.

Eötvös a později Ramsay-Shields zjistili, že ve velmi širokém teplotním intervalu (až téměř ke kritické teplotě) platí empirický vztah

$$\left(\frac{d}{dT}\right) \left[\gamma(V_m^{(\ell)})^{2/3}\right] = \text{konst}, \quad (13.19)$$

který lze přepsat do formy **Ramsayovy-Shieldsovy** rovnice

$$\gamma(V_m^{(\ell)})^{2/3} = k(T_c - T - \delta), \quad (13.20)$$

kde  $V_m^{(\ell)}$  je molární objem nasycené kapaliny při teplotě  $T$ ,  $T_c$  je kritická teplota látky,  $k$ ,  $\delta$  jsou empirické konstanty, které pro neasociované kapaliny mají hodnoty

$$k = 2,12 \text{ (mN/m)}(\text{cm}^3/\text{mol})^{2/3}, \quad \delta = 6 \text{ K}. \quad (13.21)$$

Vztah (13.20) neplatí pro látky jako je voda, alkoholy, organické kyseliny a pod.

Jiný empirický vztah mezi teplotou a povrchovým napětím objevil MacLeod

$$[P] = \frac{M\gamma^{1/4}}{\rho^{(\ell)} - \rho^{(g)}}, \quad (13.22)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 483 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $M$  je molární hmotnost,  $\rho^{(\ell)}$  a  $\rho^{(g)}$  jsou hustoty nasycené kapaliny a nasycené páry<sup>1</sup>. Veličina  $[P]$  se nazývá **parachor**, prakticky nezávisí na teplotě a lze ji odhadnout na základě atomových a strukturních příspěvků. Známe-li tedy závislost hustoty na teplotě, můžeme tak odhadnout i teplotní závislost povrchového napětí.

### 13.1.9. Závislost povrchového napětí na složení roztoku

Povrchové napětí směsi závisí silně na složení a dosud neexistuje žádná exaktní metoda pro jeho výpočet. Pro směs látek podobného charakteru lze alespoň přibližně použít empirické rovnice pro parachor, z níž plyne

$$\gamma^{1/4} = \rho^{(\ell)} \sum_{i=1}^k \frac{x_i \gamma_i^{1/4}}{\rho_i^{(\ell)}}, \quad (13.23)$$

kde  $k$  je počet složek se směsí a  $\rho^{(\ell)}$  a  $\rho_i^{(\ell)}$  jsou hustoty směsi a jejích složek.

V případě roztoků o nízké koncentraci rozpuštěné složky je možno aplikovat relaci

$$\gamma = \gamma(c = 0) + k c, \quad (13.24)$$

kde  $c$  je koncentrace rozpuštěné látky,  $\gamma(c = 0)$  je povrchové napětí rozpouštědla,  $k$  je konstanta závislá na teplotě.  $k$  má obvykle zápornou hodnotu, a tudíž povrchové napětí s koncentrací  $c$  klesá. Látky s vysokou absolutní hodnotou  $k$  nazýváme **povrchově aktivní**.

V případě vodných roztoků alkoholů, kyselin, aldehydů, či jiných organických látek s polární skupinou na konci nepolárního uhlovodíkového skeletu platí v širokém koncentračním intervalu další empirická rovnice nalezená Szyszkowským

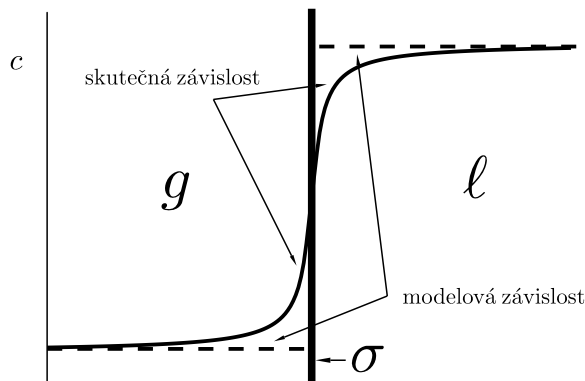
$$\gamma = \gamma(c = 0) - a \ln(1 + b c), \quad (13.25)$$

kde  $a$  a  $b$  jsou konstanty jen málo závislé na teplotě.

<sup>1</sup>Při nízkých teplotách můžeme pochopitelně hustotu plynné fáze oproti kapalně zanedbat.

### 13.1.10. Gibbsova adsorpční izoterma

Detailní mikroskopický popis fázového rozhraní u směsí je velmi složitý. Je proto vhodné modelovat celkový systém jako souhrn objemových fází o konstantním složení a povrchové fáze ( $\sigma$ ), je zde definována jako infini-



Obr. 13.3: Koncentrace látky v okolí mezifázového rozhraní

tezimálně tenká vrstva o zanedbatelném objemu oddělující objemové fáze, která však obsahuje určitá látková množství všech látek. Množství látky  $i$  v povrchové fázi je charakterisováno **adsorpcí**

$$\Gamma_i = \frac{n_i^{(\sigma)}}{A},$$

kde  $n_i^{(\sigma)}$  je látkové množství látky  $i$  a  $A$  je plocha mezifázového rozhraní. Hlavní jednotka: mol/m<sup>2</sup>.

Povrchovou fází lze umístit v oblasti přechodu objemových fází libovolně. Její poloha se zpravidla volí tak, aby adsorpce rozpouštědla nebo hlavní složky směsi byla rovna nule ( $\Gamma_1 = 0$ ). Pak označujeme adsorpci ostatních složek jako **relativní ad-**

sorpci vůči složce 1,  $\Gamma_{i,1}$ .

### Poznámka:

Na rozhraní mezi kapalinou a párou udává kladná hodnota  $\Gamma_{i,1}$ , že v povrchové vrstvě je větší látkový poměr rozpuštěné látky  $i$  a rozpouštědla než v kapalně fázi. Rozpuštěná látka se tedy koncentruje na povrchu kapaliny. Je-li  $\Gamma_{i,1} = 0$  je poměr koncentrací obou látek v povrchové a kapalně fázi stejný.

Mezi relativní adsorpcí a povrchovým napětím platí relace nazývaná **Gibbsova adsorpční izoterma**

$$\Gamma_{i,1} = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_T. \quad (13.26)$$

Tuto rovnici můžeme vzhledem k relacím (6.71) a (6.102) vyjádřit vztahem<sup>2</sup>

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial c_i} \right)_T = - \frac{RT}{c_i} \Gamma_{i,1} \left[ 1 + c_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{[c]}}{\partial c_i} \right)_T \right]. \quad (13.27)$$

Pro případ ideální směsi  $\left[ c_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{[c]}}{\partial c_i} \right)_T \rightarrow 0 \right]$  platí

$$\Gamma_{i,1} = - \frac{c_i}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial c_i} \right)_T. \quad (13.28)$$

Tato rovnice umožňuje při znalosti  $\gamma = \gamma(c_i)$  určit relativní adsorpci rozpuštěné složky v povrchové vrstvě.

### Příklad:

Za předpokladu platnosti Szyszkowského rovnice (13.25) odvoďte relace pro  $\Gamma_{2,1}$  při malých, středních a vysokých koncentracích. Předpokládejte ideální chování roz-toku.

<sup>2</sup>Zde je nutno rozlišovat mezi povrchovým napětím,  $\gamma$ , a aktivitním koeficientem složky  $i$ ,  $\gamma_i^{[c]}$

**Řešení:** Z Szyszkowského rovnice (13.25) dostaneme  $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2}\right) = -\frac{a b}{1 + b c_2}$ .

Pro nízké koncentrace ( $c_2 \rightarrow 0$ ) potom dostaneme

$$\Gamma_{2,1} = \frac{a b}{RT} c_2.$$

Pro střední koncentrace získáme

$$\Gamma_{2,1} = -\left(\frac{c_2}{RT}\right) \left(-\frac{a b}{1 + b c_2}\right) = \left(\frac{a}{RT}\right) \frac{b c_2}{1 + b c_2}.$$

Pro vysoké koncentrace ( $b c_2 \gg 1$ ) platí

$$\Gamma_{2,1} = \frac{a}{RT}.$$

### 13.1.11. Povrchové filmy

Některé povrchově aktivní látky se v kapalině prakticky nerozpouštějí, ale setrvávají na povrchu. Tato povrchová fáze se označuje **povrchový film**. Aktivní látka vytváří na hladině kapaliny **povrchový tlak**,  $p_{pov}$ , který je dán relací

$$p_{pov} = \gamma(c_i = 0) - \gamma, \quad (13.29)$$

kde  $\gamma(c_i = 0)$  je povrchové napětí čisté kapaliny a  $\gamma$  je povrchové napětí směsi.

Pokud je na povrchu kapaliny poměrně málo povrchově aktivní látky, tedy při nízkých hodnotách relativní adsorpce  $\Gamma_{i,1}$ , je chování povrchového filmu vystiženo dvourozměrnou analogií stavové rovnice ideálního plynu, kterou je možno zapsat ve tvaru

$$p_{pov} = \Gamma_{i,1} RT. \quad (13.30)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 487 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Při vyšších hodnotách adsorpce je závislost  $p_{pov}$  komplikovanější a vyskytují se u ní jevy, které odpovídají kondenzaci apod.

**Příklad:**

Vypočítejte tlak, který vyvine povrchový film obsahující  $C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HCl$  nanesený na plochu  $14 \times 35 \text{ cm}^2 = 0,049 \text{ m}^2$  v množství  $1,1 \cdot 10^{-8}$  mol při teplotě  $22^\circ\text{C}$ . Předpokládejte, že se daná látka se vodě prakticky nerozpouští a že platí rovnice (13.30).

**Řešení:** Protože se látka nerozpouští, je všechna adsorbována v povrchové fázi a  $\Gamma_{2,1} = \Gamma_2 = n_2/A$ . Dosazením do vztahu (13.30) dostaneme

$$p_{pov} = \frac{1,1 \cdot 10^{-8}}{0,049} 8,314 \cdot 295,15 = 0,551 \cdot 10^{-3} \text{ N/m} = 0,551 \text{ mN/m}.$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 488 z 519

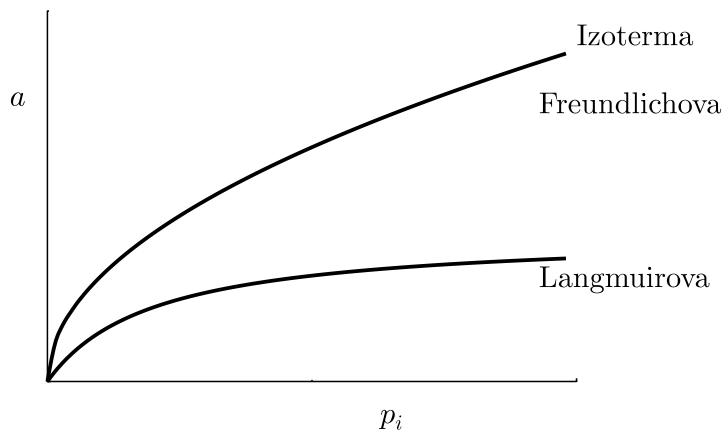
Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec





Obr. 13.4: Adsorpční izotermy

## 13.2. Adsorpční rovnováhy

Také látka adsorbující se na pevnou látku z plynné fáze vytváří na povrchu pevné látky zpravidla tenkou povrchovou fází.

Pevná fáze, která adsorbuje plyn se nazývá **adsorbent** a adsorbovaný plyn se označuje **adsorbát**.

Množství adsorbátu se nejčastěji vyjadřuje

- bezrozměrným hmotnostním poměrem  $a$

$$a = \frac{\text{hmotnost adsorbátu}}{\text{hmotnost adsorbentu}} = \frac{m_{\text{adsorbát}}}{m_{\text{adsorbent}}}, \quad (13.31)$$

- látkovým množstvím adsorbátu připadajícím na jednotkovou hmotnost adsorbátu

$$a_n = \frac{n_{\text{adsorbát}}}{m_{\text{adsorbent}}}, \quad (13.32)$$

- objemem plynu za specifikovaných podmínek (nejčastěji při  $T_{ref} = 273,15 \text{ K}$  a tlaku  $p_{ref} = 101,325 \text{ kPa}$ ) adsorbovaným na jednotkovou hmotnost adsorbátu

$$a_v = \frac{V_{\text{adsorbát}}(T_{ref}, p_{ref})}{m_{\text{adsorbent}}}, \quad (13.33)$$

- známe-li velikost povrchu adsorbentu můžeme vyjádřit množství adsorbentu také

$$a_A = \frac{\text{hmotnost adsorbátu}}{\text{plocha adsorbentu}} = \frac{m_{\text{adsorbát}}}{A}. \quad (13.34)$$

Hlavní jednotka:  $a$  je bezrozměrná veličina

$a_n$  - mol/kg,

$a_v$  - m<sup>3</sup>/kg,

$a_A$  - kg/m<sup>2</sup>.



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 490 z 519

Zpět

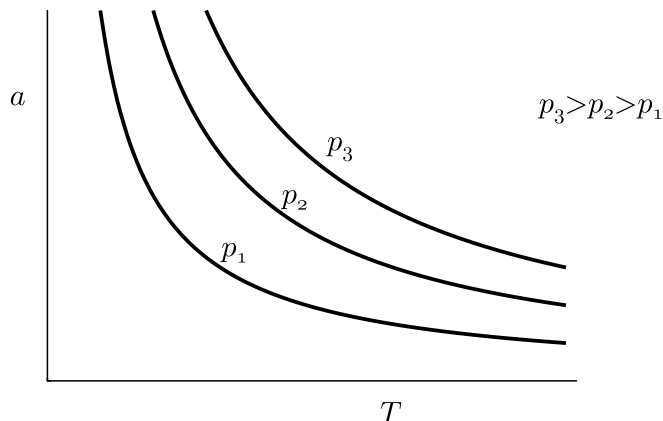
Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### 13.2.1. Kvalitativní popis adsorpce

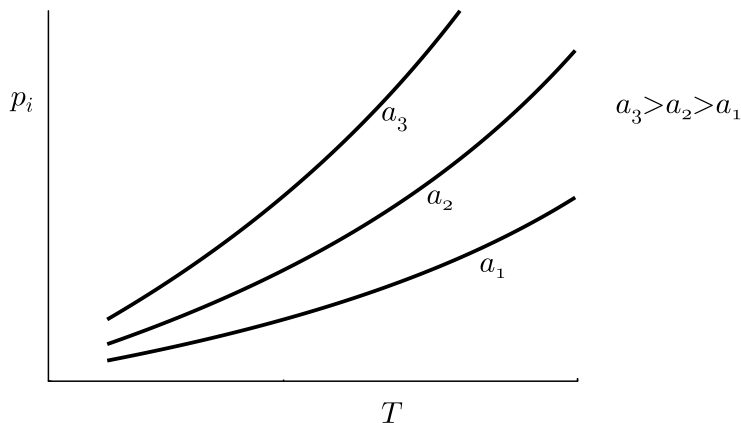
**Adsorpční izoterma** vyjadřuje závislost adsorbovaného množství složky plynu na jejím parciálním tlaku za konstantní teploty. Na obr. 13.4 jsou uvedeny základní typy adsorpčních izoterem. Je zřejmé, že s tlakem se adsorbované množství monotónně zvětšuje.



Obr. 13.5: Adsorpční izobary

**Adsorpční izobara** vyjadřuje závislost adsorbovaného množství látky na teplotě za konstantního parciálního tlaku tohoto plynu. Na obr. 13.5 je zakreslen nejtypičtější průběh adsorpčních izobar. Z obrázku je patrné, že s teplotou se adsorbované množství plynu snižuje.

**Adsorpční izostera** udává závislost parciálního tlaku plynu na teplotě při konstantním adsorbovaném množství. Tři izostery jsou zakresleny na obr. 13.6. V grafu  $\ln p_i$  proti  $1/T$  mají izostery prakticky tvar přímek.



Obr. 13.6: Adsorpční izostery

### 13.2.2. Adsorpční teplo

Z průběhu izoster je možno určit **adsorpční teplo** (entalpii), které je dáno relací

$$\left( \frac{\partial \ln p_i}{\partial T} \right)_{a_i} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} = - \frac{H_{m,i}^a - H_{m,i}^{(g)}}{RT^2}, \quad (13.35)$$

kde  $H_{m,i}^a$  udává molární entalpii adsorbovaného plynu a  $H_{m,i}^{(g)}$  odpovídající molární entalpii v plynné fázi.

### 13.2.3. Fyzikální adsorpce a chemisorpce

Vazba mezi molekulami adsorbentu a adsorbátu může být dvojího druhu:

[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)

[◀](#)

[▶](#)

[◀](#)

[▶](#)

Strana 492 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

- a) Mezi těmito molekulami převažuje vzájemné působení, které existuje mezi molekulami v kapalně fázi - van der Waalsovské síly. V tomto případě mluvíme o **fyzikální adsorpci**.
- b) Mezi atomy adsorbentu a adsorbátu existuje velmi silná, téměř chemická vazba. Tento typ adsorpce nazýváme **chemisorpci**.

Základní rozdíly v projevech fyzikální adsorpce a chemisorpce jsou uvedeny následující tabulce.

	fyz. adsorpce	chemisorpce
specifičnost	nespecifická	specifická
počet adsorbovaných vrstev	> 1	1
adsorpční teplo v kJ/mol	5 - 50	50 - 800
rychlost adsorpce	veliká	relativně nízká
desorpce	snížením tlaku	zvýšením teploty

#### 13.2.4. Kvantitativní popis adsorpční izotermy u čistých plynů

Kvantitativně se nejčastěji popisuje adsorpce prostřednictvím rovnice pro adsorpční izotermu. V případě čistých plynů se v jednoduchých případech používají izotermy:

- a) Empirická **Freundlichova** izoterma

$$a = \alpha p^{\beta}, \quad (13.36)$$

kde  $\alpha$ ,  $\beta$  jsou parametry závislé na teplotě, přičemž obvykle platí  $\beta < 1$ . Tato rovnice dobře popisuje jak fyzikální adsorpci, tak chemisorpci při středních tlacích. Plynou zní následující limity

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial a}{\partial p} \right)_T = \infty \quad [\text{pro } \beta < 1], \quad \lim_{p \rightarrow \infty} a = \infty.$$

## b) Langmuirova izoterma

$$a = a_{max} \frac{bp}{1 + bp}, \quad (13.37)$$

kde  $a_{max}$ ,  $b$  jsou parametry a  $a_{max}$  má fyzikální význam maximálního množství adsorbátu při  $p \rightarrow \infty$ .

### Poznámka:

Tuto izotermu lze odvodit na základě následujících předpokladů:

- vzniká pouze jediná vrstva adsorbovaných molekul,
- povrch adsorbentu je stejnorodý,
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují.

### Příklad:

Adsorpci dusíku na aktivním uhlí při  $0^\circ\text{C}$  v tlakovém rozsahu do 100 kPa vystihuje Langmuirova izoterma s parametry  $a_{max} = 36 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $b = 0,053 \text{ kPa}^{-1}$  (adsorbované množství dusíku je vyjádřeno objemem přepočteným na  $T_{ref} = 273,15 \text{ K}$ , a tlak  $p_{ref} = 101,32 \text{ kPa}$ ). Vypočtete adsorbované látkové množství dusíku adsorbovaného na 10 g aktivního uhlí při tlaku 5 kPa.

**Řešení:** Ze vztahu (13.37) dostaneme

$$a_v = 36 \frac{0,053 \cdot 5}{1 + 0,053 \cdot 5} = 9,54 \text{ cm}^3/\text{g},$$

$$n_{N_2} = m_{adsorbent} \frac{a_v \cdot p_{ref}}{R T_{ref}} = 10 \frac{0,00954 \cdot 101,32}{8,314 \cdot 273,15} = 0,004256 \text{ mol}.$$

## 13.2.5. Langmuirova izoterma u směsi plynů

Pro  $k$ -složkovou směs plynů dostáváme rozšířením rovnice 13.37 vztah

$$a_i = a_{max,i} \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^k b_j p_j}, \quad (13.38)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀

▶

◀

▶

Strana 494 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $p_i$  je parciální tlak složky  $i$  ve směsi.

### 13.2.6. Kapilární kondenzace

V některých případech nevystačíme s popisem adsorpce plynu pouze jako tenké vrstvy na vnějším povrchu pevné látky. K adsorpci plynů, které jsou pod kritickou teplotou, a které smáčejí povrch adsorbentu, může docházet i v úzkých pórech adsorbentu. Tento jev nazýváme **kapilární kondenzací**. Při něm dochází ke kondenzaci par na kapalinu při tlacích menších než je tlak nasycených par plynů. Přitom musí být splněna relace

$$\ln \frac{f}{f^\ominus} \approx \ln \frac{p}{p^\ominus} = -\frac{2\gamma V_m^{(\ell)}}{r RT}, \quad (13.39)$$

kde  $r$  je poloměr póru a  $p^\ominus$  je tlak nasycených par.

#### Poznámka:

Kapilární kondenzací se také vysvětlují rozdíly v průběhu adsorpční izotermy, které se získají měřením při postupném zvyšování a následném snižování tlaku plynu (tzv. hystereze adsorpční izotermy).

### 13.2.7. Adsorpce z roztoků na pevných látkách

Na povrchu pevných látek, které jsou ve styku s roztokem, dochází jak k adsorpci rozpouštědla, tak i rozpouštěné látky. O adsorpci rozpouštěné látky v užším slova smyslu mluvíme tehdy, pokud je rozpouštěná látka mnohem více adsorbována než rozpouštědlo.

Ke kvantitativnímu popisu se používají v jednoduchých případech jak Freundlichova, tak Langmuirova izoterma ve tvaru (srovnej s (13.36) a (13.37)), ve kterých místo parciálních tlaků vystupují koncentrace

$$a_2 = \alpha c_2^\beta, \quad a_2 = a_{\max} \frac{bc_2}{1 + bc_2}, \quad (13.40)$$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 495 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $a_{max}$ ,  $b$  jsou parametry závislé na teplotě a charakteristické pro danou trojici látek - rozpouštědlo, rozpouštěnou látku a adsorbát,  $a_2$  je množství rozpouštěné látky (adsorbátu) adsorbované jednotkovou hmotností adsorbentu,  $c_2$  je rovnovážná koncentrace rozpouštěné látky.

### Příklad:

Adsorpci acetonu(2) z vodného roztoku na aktivním uhlí při 18°C lze vyjádřit pomocí Freundlichovy izotermy  $a_2(\text{mmol/g}) = 5,12 c_2^{0,52}$ , kde koncentrace acetonu  $c_2$  je v  $\text{mol/dm}^3$ . Vypočítejte adsorbované látkové množství acetonu pro  $c_2 = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ .

**Řešení:** Dosazením do výše uvedeného vztahu získáme  
 $a_2 = 5,12 \cdot 0,2^{0,52} = 2,217 \text{ mmol/g}$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 496 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



## Kapitola 14

# Disperzní systémy

Disperzní systémy jsou soustavy, které obsahují minimálně dvě fáze, přičemž jedna fáze je rozptýlená ve fázi druhé ve formě malých částic.

*Lord Rayleigh*  
(J.W.Strutt)

(1842 - 1919)


[Titulní strana](#)
[Rozcestník](#)
[Obsah](#)
[◀◀](#)
[▶▶](#)
[◀](#)
[▶](#)

Strana 497 z 519

[Zpět](#)
[Celá obrazovka](#)
[Zavřít](#)
[Konec](#)

## 14.1. Základní rozdělení

Rozptýlenou fázi označujeme **disperzním podílem** či **disperzní fází**. Fázi, jejíž spojitost zůstala zachována označujeme **disperzním prostředím**. Disperzní systémy lze rozdělit podle několika kritérií:

- skupenství disperzního prostředí a disperzní fáze,
- velikosti částic disperzní fáze,
- struktury disperzního podílu.

Rozdělení podle **skupenství fází** je shrnuto v následující tabulce

Disperzní prostředí	Disperzní fáze	Označení soustavy
plyn	kapalina	mlha
plyn	pevná látka	dýmy, (prach)
kapalina	plyn	pěny
kapalina	kapalina	emulze
kapalina	pevná látka	koloidní roztoky, suspenze
pevná látka	plyn	pevné pěny, pórovité látky
pevná látka	kapalina	pevné emulze
pevná látka	pevná látka	pevné soly, eutektické slitiny

Podle **velikosti částic** se disperzní systémy dělí na

- analytické disperze s velikostí částic menší než 5 nm
- koloidní o velikostech částic 5 až 100 nm
- mikrodisperzní pro velikost 100 nm až 10  $\mu\text{m}$
- hrubě disperzní s částicemi většími než 10  $\mu\text{m}$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 498 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Poznámka:

Analytické disperzní systémy již spíše patří mezi homogenní soustavy. Mikrodisperze a hrubé disperze se zahrnují obvykle mezi suspenze.

Předchozí rozdělení představuje pouze zjednodušenou klasifikaci disperzních soustav. Jen velmi zřídka obsahují systémy pouze jedinou velikost částic. Takové soustavy pak označujeme jako **monodisperzní**. Ve většině systémů se disperzní podíl současně vyskytuje ve spojitém rozdělení různých velikostí a soustava je pak nazývána **polydisperzní**.

Podle **struktury dispergovaného podílu** lze disperzní systémy rozdělit na

- systémy s izolovanými (často zhruba kulovitými) částicemi - **soly**,
- systémy s pospojovanou strukturou disperzní fáze tvořící v disperzním prostředí zesíťovanou strukturu - **gely**.

Při pojmenování systémů se často spojuje tvar částic a fáze disperzního prostředí. Soly, kde disperzním prostředím je vzduch, se označují aerosoly, a kde disperzním prostředím je kapalina, se označují lyosoly (lyos - kapalina).

Pro posuzování vlastností disperzních soustav je pak lze charakterizovat i podle dalších kritérií. Například lyosoly se podle Freundlicheho rozdělují na **lyofilní** a **lyofobní**.

Lyofilní soly jsou takové koloidní systémy, které jsou (téměř) stále při změně obsahu disperzního prostředí (např. při odpařování vody). U lyofobních solů odstraňování disperzního prostředí je možné jen v malém rozsahu, jinak dochází k nevratnému zániku - koagulaci, při níž se izolované částice disperzní fáze pospojují do větší makroskopické fáze. Příkladem lyofilního systému je např. kliš+voda, příkladem lyofobního systému koloidní roztok zlata ve vodě.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 499 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

## 14.2. Vlastnosti koloidních systémů

Systémy obsahující koloidní částice se v některých vlastnostech liší od soustav, které jsou homogenní nebo se skládají z makroskopických fází.

### 14.2.1. Rozptyl světla

Prochází-li světlo systémem obsahujícím koloidní částice, je část světla rozptylována a lze tedy sledovat průchod paprsku prostředím (Tyndallův efekt). Pro intenzitu světla  $I$  procházejícího disperzním prostředím platí vztah (srovnej se vztahem 12.16)

$$\ln \frac{I}{I_o} = -\tau l, \quad (14.1)$$

kde  $l$  je délka disperzního prostředí, kterým prochází světlo (optická dráha),  $\tau$  je koeficient turbidity,  $I_o$  je intenzita původního světla. Pokles intenzity světla v původním směru není způsoben absorpcí světla molekulami látky, ale jeho rozptylem do všech směrů odrazem od koloidních částic. Při rozptylu přitom zůstává zachována původní vlnová délka světla.

Pro celkovou intenzitu rozptýleného světla

$$I_{rozpt} = I_o - I \quad (14.2)$$

platí **Rayleighův vzorec**

$$\frac{I_{rozpt}}{I_o} = 24\pi^3 \frac{Nv_{částice}^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (14.3)$$

kde  $N$  je počet částic o objemu  $v_{částice}$  v objemové jednotce,  $\lambda$  vlnová délka dopadajícího světla,  $n_0$  index lomu disperzního prostředí,  $n_1$  index lomu disperzního podílu. Z tohoto vztahu je zřejmé, že

- pro vznik rozptýleného světla je nutný rozdíl v indexech lomu disperzního podílu a disperzního prostředí,

Titulní strana

Rozcestník

Obsah

◀◀

▶▶

◀

▶

Strana 500 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

- rozptyl světla je úměrný počtu částic v systému,
- rozptýlené světlo je přímo úměrné kvadrátu objemu částic,
- rozptyl je nepřímo úměrný čtvrté mocnině vlnové délky dopadajícího světla.

#### Příklad:

Vysvětlete, proč je obloha modrá a zapadající Slunce červené.

**Řešení:** Sluneční světlo je rozptylováno v atmosféře Rayleighovým rozptylem. Protože modré světlo má kratší vlnovou délku je více rozptylováno a obloha má modrou barvu. Pozorujeme-li přímo Slunce, pozorujeme přímo nerozptýlené světlo, které má komplementární červenou barvu. Tento efekt se uplatňuje zejména při východu a západu slunce, kdy sluneční světlo musí procházet silnou vrstvou atmosféry.

### 14.2.2. Sedimentace koloidních částic

Dalším efektem, projevujícím se v koloidních soustavách, je jejich postupná sedimentace a utváření sedimentační rovnováhy.

Rychlost  $v$  **sedimentace v gravitačním poli** pro sedimentující kulové částice o poloměru  $r$  (za předpokladu platnosti Stokesova zákona  $F_{odpor} = 6\pi r\eta v$ ) je dána relací

$$v = \frac{dh}{d\tau} = \frac{mg}{6\pi\eta r} \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho}\right) = \frac{2}{9} \frac{gr^2}{\eta} (\rho - \rho_o), \quad (14.4)$$

kde  $m = (4/3)\pi r^3 \rho$  je hmotnost kulové částice,  $\rho$  je hustota částice,  $\rho_o$  hustota disperzního prostředí,  $\eta$  jeho viskozita a  $g$  tíhové zrychlení.

#### Příklad:

Vypočítejte sedimentační rychlost částic křemene o poloměru  $5 \cdot 10^{-6} \text{m}$  ve vodě při teplotě  $25^\circ\text{C}$  ( $\eta \approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,  $\rho_o \approx 1 \text{ g/cm}^3$ ). Hustota křemene je  $2,6 \text{ g/cm}^3$ .

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 501 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

**Řešení:** Dosazením do druhého vztahu (14.4) dostaneme

$$v = \frac{2 \cdot 9,81 \cdot (5 \cdot 10^{-6})^2}{9 \cdot 0,001} (2,6 - 1) \cdot 10^3 = 8,72 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} = 31,4 \text{ cm/hod.}$$

Rychlost **sedimentace v odstředivém poli** v ultracentrifuze otáčející se úhlovou rychlostí  $\omega$  je dána vztahem

$$v = \frac{dh}{d\tau} = \frac{m\omega^2 h}{6\pi\eta r} \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho}\right) = \frac{2\omega^2 r^2 h}{9\eta} (\rho - \rho_o), \quad (14.5)$$

kde  $h$  je vzdálenost od osy otáčení. V tomto případě je rychlost sedimentace úměrná vzdálenosti od osy otáčení  $h$ .

### Příklad:

Částice křemene ( $\rho \approx 2,6 \text{ g/cm}^3$ ) o poloměru  $r = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$  mají sedimentační rychlost ve vodě ( $\rho_o \approx 1,0 \text{ g/cm}^3$ ,  $\eta = 1 \text{ mPas}$ ), 1 cm za cca 80 hod. Jakou úhlovou rychlost a jaký počet otáček musí mít ultracentrifuga, aby při vzdálenosti 10 cm od osy otáčení částice sedimentovaly rychlostí 1 cm/min?

**Řešení:** Ze vztahu (14.5) dostaneme

$$\omega^2 = v \frac{9\eta}{2r^2 h (\rho - \rho_o)} = \frac{0,01}{60} \frac{9 \cdot 0,001}{2 \cdot 10^{-14} \cdot 0,1 \cdot (2,6 - 1) \cdot 1000} = 4,6875 \cdot 10^5 \text{ s}^{-2},$$

$$\omega = 684,6 \text{ s}^{-1}, \quad n = \frac{\omega}{2\pi} = 108,96 \text{ s}^{-1} = 6538 \text{ min}^{-1}.$$

Po určité době začne sedimentační rychlost klesat, protože se proti gravitační či odstředivé síle začne uplatňovat difuzní tok částic způsobený rozdílem jejich koncentrací. Po dostatečně dlouhé době poklesne rychlost na nulu a ustaví se **sedimentační rovnováha**. Ta je v případě sedimentace v gravitačním poli vystižena relací

$$\ln \frac{c_{h_2}}{c_{h_1}} = - \frac{m N_{Ag}}{RT} \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho}\right) (h_2 - h_1) = - \frac{4\pi r^3 N_{Ag}}{3RT} \quad (14.6)$$

kde  $c_{h_2}$  a  $c_{h_1}$  představují počet částic o hmotě  $m$  v objemové jednotce ve výšce  $h_2$  a  $h_1$ . Ostatní symboly mají obvyklý význam.

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 502 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Vypočtete, jaký poměr koncentrace křemenných částic o poloměru  $r = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$  rozptýlených ve vodě se v rovnováze ustaví ve vrstvách vzdálených 1 cm. Hustota vody a křemene je  $\rho_o = 1 \text{ g/cm}^3$  a  $\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$ .

**Řešení:** Dosazením do vztahu (14.6) získáme

$$\ln \frac{c_{h_2}}{c_{h_1}} = - \frac{4 \cdot 3,146 \cdot (5 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 9,81}{3 \cdot 8,314 \cdot 298,15} (2,6 - 1) \cdot 10^3 \cdot 0,01 = -7,625 \cdot 10^4.$$

V případě těchto částic dojde prakticky k jejich úplné sedimentaci.

V odstředivém poli ultracentrifugy se ustaví sedimentační rovnováha popsaná vztahem

$$\ln \frac{c_{h_2}}{c_{h_1}} = \frac{m N_A \omega^2}{2 R T} \left( 1 - \frac{\rho_o}{\rho} \right) (h_2^2 - h_1^2) = \frac{2 \pi r^3 N_A \omega^2}{3 R T} (\rho - \rho_o) (h_2^2 - h_1^2), \quad (14.7)$$

kde  $c_{h_2}$  označuje počet částic o hmotnosti  $m$  resp. poloměru  $r$  v objemové jednotce a ve vzdálenosti  $h_2$  od osy otáčení.

### 14.2.3. Membránové rovnováhy

Odlíšné vlastnosti koloidních soustav se projevují i při jejich sledování v systémech obsahujících dva podsystemy oddělené polopropustnou membránou.

Osmotický tlak je dán analogickým vztahem jako u molekulárních roztoků (7.11). V případě, že systém vedle vysokomolekulárního elektrolytu K R, jehož anion  $R^-$  neprochází membránou, obsahuje i nízkomolekulární elektrolyt K A, ustaví se v systému odlišná rovnováha, která je ovlivněna působením elektrických nábojů iontů a bývá označována **Donnanova rovnováha**. Podmínkou rovnováhy je rovnost aktivity elektrolytu K A v obou odděleních (označených indexy I a II)

$$(a_{K^+} a_{A^-})_I = (a_{K^+} a_{A^-})_{II}. \quad (14.8)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 503 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

### Příklad:

Podsystém I obsahuje polymerní elektrolyt NaR o koncentraci  $c_1 = 0,1 \text{ mmol/dm}^3$  a NaCl o  $c_2 = 1 \text{ mmol/dm}^3$ . Druhý podsystém o stejném objemu, oddělený od prvního membránou, obsahuje čistou vodu. Za předpokladu jednotkových aktivitních koeficientů a úplné disociace, určete rovnovážnou koncentraci NaCl v druhém podsystému.

**Řešení:** Označme si  $x$  látkové množství iontu  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$ , které přejdou přes membránu do druhého podsystému. Pro první podsystém potom platí  $(a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})_I \approx (c_{\text{Na}^+} c_{\text{Cl}^-})_I = (c_1 + c_2 - x)(c_2 - x)$ , pro druhý  $(a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-})_{II} \approx (c_{\text{Na}^+} c_{\text{Cl}^-})_{II} = x \cdot x$ .

Položíme-li obě aktivity elektrolytu sobě rovné, získáme

$$x = \frac{c_2(c_2 - c_1)}{c_1 + 2c_2} = \frac{1 \cdot 10^{-3}(1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4})}{1 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 10^{-3}} = 0,428 \text{ mmol/dm}^3.$$

V případě, že na jedné straně membrány je pouze silný vysokomolekulární elektrolyt KR, který je v podstatě přítomný ve formě iontů  $\text{K}^+$  a  $\text{R}^-$ , dochází rovněž k převodu iontů  $\text{K}^+$  do druhého podsystému. Aby byla zachována elektroneutralita podsystémů, přechází do druhé části systému spolu s  $\text{K}^+$  ionty  $\text{OH}^-$  vzniklé disociací vody. Roztok v prvním podsystému se stává kyselým a v druhém alkalickým. Podmínku rovnováhy můžeme psát ve tvaru

$$(a_{\text{K}^+} a_{\text{OH}^-})_I = (a_{\text{K}^+} a_{\text{OH}^-})_{II}. \quad (14.9)$$

### Příklad:

Podsystém I obsahuje vysokomolekulární elektrolyt NaR o molární koncentraci  $c_1 = 0,1 \text{ mmol/dm}^3$ . Podsystém II, oddělený od podsystému I membránou, obsahuje na začátku čistou vodu. Určete rovnovážnou koncentraci hydroxylových iontů v obou podsystémech při teplotě  $25^\circ\text{C}$  ( $K_v = 1 \cdot 10^{-14}$ ,  $\gamma_i = 1,0$ ).



**Řešení:** V tomto případě dosazením do (14.9) dostaneme

$$(c_1 - x)\left(\frac{K_v}{x}\right) = x \cdot x$$

Jako první odhadu  $x$  můžeme použít relace

$$x = \sqrt[3]{c_1 K_v} = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3.$$

Exaktním řešením rovnice

$$x^3 + K_v x - c_1 K_v = 0$$

bychom získali  $x = 0,9966 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ .

V druhém podsystému bude  $c_{OH^-}^{II} = x = 0,9966 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ . V prvním podsystému bude koncentrace  $OH^-$  iontů  $c_{OH^-}^I = K_v/x = 1,0034 \cdot 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$ .

V případě vysokomolekulárního elektrolytu RB, který disociuje na  $R^+$  a  $B^-$ , přechází rovnice (14.9) na relaci

$$(a_{B^-} a_{H^+})_I = (a_{B^-} a_{H^+})_{II}. \quad (14.10)$$

Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 505 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

# TABULKY

Tabulka I Základní fyzikální konstanty

Veličina	Symbol a hodnota	
Rychlost světla ve vakuu	$c$	$= 2,997\,924 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Náboj elektronu	$e$	$= 1,602\,189 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Planckova konstanta	$h$	$= 6,626\,176 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$
Avogadrova konstanta	$N_A$	$= 6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Klidová hmotnost elektronu	$m_e$	$= 9,109\,534 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Klidová hmotnost neutronu	$m_n$	$= 1,674\,954 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Klidová hmotnost protonu	$m_p$	$= 1,676\,48 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Faradayova konstanta	$F$	$= 96\,484,6 \text{ C mol}^{-1}$
Boltzmannova konstanta	$k$	$= 1,380\,662 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Plynová konstanta	$R$	$= 8,314\,41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Permitivita vakua	$\epsilon_o$	$= 8,854\,187 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Permeabilita vakua	$\mu_o$	$= 1,256\,637 \cdot 10^{-6} \text{ H m}^{-1}$
Rydbergova konstanta pro vodík	$R_\infty$	$= 1,097\,775 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$
Stefanova-Boltzmannova konstanta	$\sigma$	$= 5,670\,32 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Gravitační konstanta	$\kappa$	$= 6,672 \cdot 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$
Normální tíhové zrychlení	$g$	$= 9,806\,65 \text{ m s}^{-2}$
Normální tlak	$p_o$	$= 101,325 \text{ kPa}$



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 506 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

Tabulka II Tabulka atomových hmotností některých prvků

Prvek	Značka	M [g/mol]	Prvek	Značka	M [g/mol]
Antimon	Sb	121,76	Neon	Ne	20,180
Argon	Ar	39,948	Neptunium	Np	237,05
Arsen	As	74,922	Nikl	Ni	58,693
Baryum	Ba	137,33	Niob	Nb	92,906
Beryllium	Be	9,0122	Olovo	Pb	207,2
Bismut	Bi	208,98	Osmium	Os	190,23
Bor	B	10,811	Palladium	Pd	106,42
Brom	Br	79,904	Platina	Pt	195,08
Cer	Ce	140,12	Praseodym	Pr	140,91
Cesium	Cs	132,90	Radium	Ra	226,02
Cín	Sn	118,71	Rhenium	Re	186,21
Draslík	K	39,098	Rhodium	Rh	102,90
Dusík	N	14,007	Rtuť	Hg	200,59
Dysprosium	Dy	162,50	Rubidium	Rb	85,468
Erbium	Er	167,26	Ruthenium	Ru	101,07
Europium	Eu	151,96	Samarium	Sm	150,36
Fluor	F	18,998	Selen	Se	78,96
Fosfor	P	30,974	Síra	S	32,066
Gadolinium	Gd	157,25	Skandium	Sc	44,956
Gallium	Ga	69,723	Sodík	Na	22,990
Germanium	Ge	76,61	Stroncium	Sr	87,62
Hafnium	Hf	178,49	Stříbro	Ag	107,87
Helium	He	4,0026	Tantal	Ta	180,95
Hliník	Al	26,981	Technecium	Tc	97,907
Holmium	Ho	164,93	Tellur	Te	127,60
Hořčík	Mg	24,305	Terbium	Tb	158,92



[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



Strana 507 z 519

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

Tabulka II - pokr. Tabulka atomových hmotností některých prvků

Prvek	Značka	M [g/mol]	Prvek	Značka	M [g/mol]
Chlor	Cl	35,453	Thallium	Tl	204,38
Chrom	Cr	51,996	Thorium	Th	232,04
Indium	In	114,82	Thulium	Tm	168,93
Iridium	Ir	192,22	Titan	Ti	47,88
Jod	I	126,90	Uhlík	C	12,011
Kadmium	Cd	112,41	Uran	U	238,03
Kobalt	Co	58,933	Vanad	V	50,94
Krypton	Kr	83,80	Vápník	Ca	40,078
Křemík	Si	28,085	Vodík	H	1,0079
Kyslík	O	15,999	Wolfram	W	183,84
Lanthan	La	138,91	Xenon	Xe	131,29
Lithium	Li	6,941	Ytterbium	Yb	173,04
Lutecium	Lu	174,97	Yttrium	Y	88,906
Mangan	Mn	54,938	Zinek	Zn	65,39
Měď	Cu	63,546	Zirkonium	Zr	91,224
Molybden	Mo	95,94	Zlato	Au	196,97
Neodym	Nd	144,24	Železo	Fe	55,847



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 508 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

# Rejstřík

absorbance, 457  
adsorbent, 490  
adsorbát, 490  
adsorpce, 357, 485  
    fyzikální, 492  
    relativní, 486  
afinita, 258  
aktivita, 177, 399  
    střední, 402  
anion, 379  
anoda, 384, 431  
atmosféra iontová, 381  
autokatalýza, 356  
azeotrop  
    heterogenní, 231  
    homogenní, 214  
  
bilance  
    entalpická, 146  
    látková, 199, 253, 289, 297, 325  
    za konstantního objemu, 254  
binodála, 196, 198, 199, 230, 231

bod  
    azeotropický, 214  
    eutektický, 236, 246  
    kritický, 44, 232  
    peritektický, 236, 239  
    rosný, 188  
    trojný, 190, 197  
    tuhnutí, 190  
    tání, 189  
        inkongruentní, 239  
        kongruentní, 239  
    varu, 188  
  
chemisorpce, 492  
chování stavové, 42  
    kapalin a pevných látek, 58  
    směsí, 60  
coulometr, 388  
  
debye, 452  
desorpce, 358  
diagram fázový, 196, 197, 214  
    trojúhelníkový, 198



[Titulní strana](#)

[Rozcestník](#)

[Obsah](#)



[Strana 509 z 519](#)

[Zpět](#)

[Celá obrazovka](#)

[Zavřít](#)

[Konec](#)

diferenciál totální, 79  
 difuze, 358, 370  
 dipól, 452  
 disociace, 407  
     slabé jednosytné kyseliny, 409  
     slabé jednosytné zásady, 411  
     vícesytných kyselin a zásad, 411, 412  
 dráha střední volná, 376  
 délka vlnová, 465  
 děj  
     adiabatický, 31, 112, 115, 117  
     cyklický, 32, 68  
     izobarický, 31, 70, 111, 115  
     izochorický, 31, 68, 111, 115  
     izoentalpický, 31, 129  
     izentropický, 118  
     izotermický, 31, 71, 111, 115  
     izotermický a izobarický, 73  
     nevratný, 68, 107  
     polytropický, 31  
     přenosový, 361  
     termodynamický, 30  
     transportní, 360  
     vratný, 68, 71  
     řídící, 337  
 dým, 498  
 efekt  
     Jouleův-Thomsonův, 129  
     Tyndallův, 500  
     vsolovací a vysolovací, 229  
 elektrochemie, 378  
 elektroda  
     aktivní, 385  
     I. a II. druhu, 440  
     inertní, 385  
     plynová, 442  
     standardní vodíková, 437  
 elektrolyt, 379, 399  
     silný, 379  
     slabý, 380, 407  
 elektrolýza, 383  
 elektroneutralita, 381  
 emulze, 498  
 energie, 25  
     aktivační, 347  
     disociační, 469  
     Gibbsova, 72, 90, 256  
         dodatková, 183  
         reakční, 138  
     závislost na  $T$  a  $p$ , 105  
 Helmholtzova, 71, 90  
     závislost na  $T$  a  $V$ , 104  
 mezifázová, 476  
 povrchová, 477  
 vnitřní, 67, 85, 87, 90  
     reakční, 137  
     závislost na  $T$  a  $V$ , 94  
 entalpie, 70, 90  
     reakční, 137



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 510 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

závislost na teplotě, 144  
slučovací, 141  
směšovací, 157  
spalná, 142  
tání, 208  
výparná, 206  
závislost na  $T$  a  $p$ , 96  
entalpie adsorpční, 492  
entropie, 68, 87, 89  
    absolutní, 78, 101  
    reakční, 138  
    závislost na  $T$ ,  $p$  a  $V$ , 98  
extrakce, 232  
  
faktor  
    frekvenční, 347  
    kompresibilitní, 44  
film povrchový, 487  
formulace spojené, 85  
foton, 465  
frekvence záření, 465  
fugacita, 76, 171  
funkce  
    stavová, 81  
    vlnová, 458  
fyzika chemická, 449  
fáze, 24  
    disperzní, 498  
    koexistující, 186, 197  
    povrchová, 485

gel, 499  
  
hmotnost, 34  
    molární, 34  
    redukováná, 460  
hodnoty vlastní, 458  
hrana série, 469  
hustota, 43  
hydrolýza, 413  
hystereze, 495  
  
inert, 288  
iniciace, 342  
intenzita světla, 456  
interakce rezonanční, 472  
ion, 379, 399  
izobara adsorpční, 491  
izoentropa, 117  
izostera adsorpční, 491  
izoterma  
    Freundlichova, 493  
    Gibbsova, 258  
        adsorpční, 485  
    Langmuirova, 494  
    reakční, 258  
  
kapacita  
    teplná, 74  
        závislost na  $T$ ,  $p$  a  $V$ , 92  
    tlumící, 427  
kapalina nasycená, 58



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 511 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

katalýza, 356, 357, 359  
kation, 379  
    oxoniový, 381  
katoda, 431  
kinetika chemická, 291  
koeficient  
    absorbční  
        Bunsenův, 227  
        Ostwaldův, 227  
    absorpční molární, 457  
    aktivitní, 179, 399  
        střední, 404  
        závislost na složení, 183  
    difuzní, 370  
    fugacitní, 77, 172  
    izobarické roztažnosti, 45, 58, 93  
    izotermické stlačitelnosti, 46, 58, 93  
    Jouleův-Thomsonův, 129  
    osmotický, 183, 248  
    rozdělovací, 232  
    roztírací, 478  
    stechiometrický, 135, 298  
    viriální, 51  
kombinace reakcí, 138  
koncentrace látková, 40  
kondenzace kapilární, 495  
konduktivita, 394  
konoda, 196, 199, 230, 231  
konstanta  
    dielektrická, 450

ebulioskopická, 217  
Faradayova, 386  
kinetická, 295  
kryoskopická, 238  
Michaelisova, 359  
Planckova, 466  
plynová, univerzální, 44, 49  
rovnovážná, 263, 331, 435  
    přepočty, 282  
    výpočet, 277, 281  
    závislost na teplotě, 273  
    závislost na tlaku, 275  
rychlostní, 295  
    závislost na teplotě, 350  
Rydbergova, 469  
silová, 461  
vodivostní nádoby, 395  
koule tuhé, 373  
kritérium rovnováhy  
    fázové, 191  
    intenzivní a extenzivní, 89  
kvantum záření, 466  
křivka rosných bodů a bodů varu, 214  
  
liquidus, 236  
lyosol, 499  
látka  
    diamagnetická, 455  
    ferromagnetická, 455  
    nepolární, 452



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 512 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec



netěkavá, 216  
paramagnetická, 455  
pevná, 59  
polární, 452  
povrchově aktivní, 484  
výchozí, 252, 261

magnetizovatelnost, 456  
magneton Bohrův, 464  
mechanika kvantová, 458  
mechanismus Lindemannův, 338  
metoda  
    Hittorfova, 391  
    integrální, 320  
    izolační (Ostwaldova), 321  
    poločasů, 320

mlha, 498  
množství látkové, 34  
molalita střední, 401  
molekularita, 334  
moment  
    dipólový, 452  
    indukovaný, 453  
    magnetický, 456  
    setrvačnosti, 460

napětí  
    elektromotorické, 434, 439  
    mezifázové, 475  
    povrchové, 477, 483  
    rozkladné, 448

svorkové, 437

objem, 35  
    kritický, 44  
    měrný, 43

oblast Knudsenova, 376  
obrat reakce, 251  
odpor měrný, 394  
osmosa, 248  
    reverzní, 248

parachor, 484  
permeabilita, 454  
permitivita, 450  
perpetuum mobile, 68, 69  
pH, 417  
    neutrálního roztoku, 418  
    silné kyseliny, 419  
    silné zásady, 420  
    slabé kyseliny, 421  
    slabé zásady, 423  
    soli, 424, 425

plyn ideální, 49, 56, 60, 76, 89, 93, 95,  
    97, 100, 106, 373

podmínka  
    chemické rovnováhy, 259  
    elektroneutrality, 381  
    rovnováhy  
        termodynamické, 89

podsystem, 26  
pohyblivost iontu, 390



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 513 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

polarizace, 448  
    molární, 451  
polarizovatelnost, 453  
pole  
    elektrické, 450  
    magnetické, 450  
poloměr Bohrov, 463  
poločas reakce, 296  
    druhého řádu, 305  
    nultého řádu, 301  
    prvního řádu, 303  
poločlánek, 439, 440  
polymerace radikálová, 343  
postuláty termodynamické, 66  
potenciál  
    chemický, 168, 399  
        závislost na T, p, x, 169  
    difuzní, 431, 436  
    elektrody, 439  
    kapalinový, 431  
pravidlo  
    Lewisovo-Randalovo, 172  
    pákové, 200  
    van't Hoffovo, 346  
princip  
    Bodensteinův, 337, 338  
    Le Chatelierův, 285  
    předrovnováhy, 337, 340  
    ustáleného stavu, 337, 338  
    Wegscheiderův, 327

produkty reakce, 252, 261  
proměnné přirozené, 85  
propagace, 342  
proudění tepla, 363  
práce, 25, 67, 71, 73, 111  
    adhezní, 478  
    elektrická, 113, 434  
    kohezní, 478  
    objemová, 67  
        nevratná, 112  
        vratná, 111  
    povrchová, 113  
    technická, 113, 127  
    vykonaná, 68  
pufr, 427  
pěna, 498  
přechod fázový, 95, 97, 100, 104, 105  
    prvního a druhého druhu, 192  
přenos tepla, 363  
přepětí, 448  
přímka spojovací, 196  
  
reakce  
    n-tého řádu, 313  
    bočné, 323  
    chemická, 251, 358  
        mechanismus, 334  
    v kapalně fázi, 264, 286  
    v pevně fázi, 270, 286  
    v plynně fázi, 264, 285



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 514 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

druhého řádu, 305  
elementární, 323, 334, 335  
endotermické a exotermické, 137  
fotochemické, 344, 345  
heterogenní, 271  
jednoduchá, 295, 301  
nezávislá, 289  
nultého řádu, 301  
následné, 324, 331  
paralelní, 323, 326  
protisměrné, 324  
prvního řádu, 303  
pseudoprvního řádu, 309  
při elektrolýze, 385  
simultánní, 289, 323–325  
složitější, 324  
třetího řádu, 309  
    poločas reakce, 311  
vratné, 324, 330  
řetězové, 342  
reaktor  
    průtočný, 319, 351, 352  
    vsádkový, 351  
refrakce, 451  
relace  
    Maxwellovy, 86  
rezistivita, 394  
rezonance, 472  
rotace, 460, 470  
rovnice

Antoineova, 207  
Arrheniova, 347, 398  
Benedictova-Webbova-Rubinovala, 54  
Clapeyronova, 205, 209  
Clausiova-Clapeyronova, 205  
Clausiova-Mossottiho, 453  
Debyeova, 453  
Eötvösova, 483  
Einsteinova, 370  
Gibbsova, 476  
Gibbsova-Duhemova, 159  
Gibbsovy, 85  
Kelvinova, 482  
kinetická, 294, 335  
    integrováný tvar, 294, 305  
    řešení, 299  
Laplaceova-Youngova, 480  
Maxwellova, 451  
Nernstova, 435, 438  
Poisseuillova, 368  
Poissonovy, 112, 117  
Rackettova, 58  
Ramsayova-Shieldsova, 483  
Rayleighova, 500  
Redlichova-Kwongova, 53  
Schrödingerova, 458  
stavová, 49, 63  
    ideálního plynu, 49, 56  
Szyszkowského, 484  
van der Waalsova, 52



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 515 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

van't Hoffova, 248  
Wilsonova, 183  
rovnováha  
  adsorpční, 485  
  chemická, 251, 259, 330  
    složitého systému, 290  
  Donnanova, 503  
  fázová, 185, 196, 205  
  kapalina-kapalina, 230  
  kapalina-plyn, 223  
  kapalina-pára, 211  
    vysokotlaká, 218  
  membránová, 503  
  osmotická, 248  
  pevná fáze-kapalina, 208, 236  
  pevná fáze-kapalina-pára, 209  
  pevná fáze-pevná fáze, 209  
  pevná fáze-pára, 208, 246  
  termodynamická, 29, 186  
    podmínky, 89, 191  
rozhraní fázové, 475  
rozpad radioaktivní, 334  
rozptyl světla, 500  
rozpuštnost plynu, 223  
  ideální, 237  
rozsah reakce, 253, 275, 285  
roztok  
  ideální, 264  
  regulární, 184  
  tlumivý, 426

  tuhý, 270  
rozvoj viriální, 50, 56  
rychlost reakce, 292  
  závislost na teplotě, 346

samodifuze, 371  
sedimentace, 501  
složení rovnovážné, 251  
složka, 36  
smáčení, 479  
směs, 36, 60, 63, 150  
  ekvimolární, 37  
  ideální, 62, 151, 174  
  kapalná, 64  
  v pevném stavu, 64  
směs ideální, 160  
snížení  
  teploty tání, 238  
  tlaku varu, 216  
sol, 498  
solidus, 236  
soustava  
  elektrochemická, 383  
  termodynamická, 23  
součin  
  iontový vody, 407  
  rozpuštnosti, 428  
spektra, 466, 472  
  elektronová, 468  
  Ramanova, 471



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 516 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

rotační, 470  
vibrační, 470  
spin, 464  
stav  
    referenční, 78  
    skupenský, 24  
    standardní, 174, 261, 399  
    termodynamické rovnováhy, 89  
stroj, 68, 69, 130  
    chladicí, 125  
    s ustáleným tokem, 127  
    tepelný, 121  
    Carnotův, 121  
stupeň  
    degenerace, 458  
    disociace, 382, 398  
    přeměny, 253  
    volnosti, 194  
susceptibilita, 454, 455  
suspenze, 498  
světlo, 456  
    intenzita, 456  
    rozptyl, 500  
systém, 23  
    binární, 196, 197, 214  
    disperzní, 497  
    heterogenní, 24, 214  
    homogenní, 24  
    izolovaný, 23, 89  
    jednosložkový, 196, 205

koloidní, 498  
otevřený, 23, 168  
ternární, 196, 198, 239  
uzavřený, 23  
    vícefázový, 191  
sálání, 363  
síla  
    hnací, 361  
    iontová, 402  
    van der Waalsova, 493  
tabulky, 277  
tekutina  
    nnewtonovská, 366  
    newtonovská, 366  
teorie  
    absolutních reakčních rychlostí, 348  
    srážková, 348  
teorém korespondujících stavů, 55, 57, 62  
teplo, 25, 67, 70, 115  
    reakční, 137  
    rozpouštěcí, 156, 163  
    zřetňovací, 163  
teplota  
    0 K, 69  
    absolutní, 34  
    adiabatická, 147  
    Boyleova, 50, 52, 54  
    inverzní, 131



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 517 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec

kritická, 44  
     horní a dolní, 230  
 plamene, 148  
 rozkladná, 272  
 varu, 188  
 terminace, 342  
 termochemie, 135  
 termodifuze, 372  
 tlak, 35  
     kohezní, 88  
     kritický, 44  
     nasycených par, 189, 207  
     osmotický, 248, 503  
     parciální, 47, 60, 171  
     standardní, 76  
 tok, 361  
     hybnosti, 366  
     látky, 370  
     tepla, 363  
 translace, 459  
 transmitance, 457  
  
 ultracentrifuga, 502  
 určování  
     rychlostních konstant, 316  
     řádu reakce, 316  
  
 vedení tepla, 363  
 veličina  
     absolutní, 77  
     dodatková, 155

extenzivní, 26, 76  
 intenzivní, 26, 76, 193  
 molární, 26, 76  
 měrná, 26  
 parciální molární, 159, 160  
 pseudokritická, 62  
 redukováná, 45  
 relativní, 78  
 směšovací, 154  
 střední, 401  
 termodynamická, 26, 92, 436  
 vibrace, 461, 470  
 viskozita, 366, 368  
 vlnočet, 465  
 vodivost  
     elektrická, 394  
     molární, 396, 398  
     měrná, 394  
     tepelná, 363  
 vodič el. proudu, 379  
 vztah  
     Arrheniův, 398  
     Debyeův, 92, 102  
     Einsteinův, 370  
     Mayerův, 93  
     Rayleighův, 500  
 věta  
     druhá, termodynamická, 68, 85  
     Kirchhoffova, 144  
     nultá, termodynamická, 66

první, termodynamická, 66, 85  
třetí, termodynamická, 69  
výhřevnost, 143  
výtěžek kvantový, 345  
zlomek  
    hmotnostní, 37  
    molární, 36  
    objemový, 39  
zvýšení teploty varu, 216  
zákon  
    Amagatův, 61  
    Avogadrův, 50  
    Biotův-Savartův, 454  
    Boyleův, 49  
    Coulombův, 450  
    Curieův, 456  
    Daltonův, 60  
    Debyeův-Hückelův, 403  
    Faradayův, 386  
    Fickův  
        druhý, 371  
        první, 370  
    Fourierův, 363  
    Fourierův-Kirchhoffův, 365  
    Gay-Lussacův, 49  
    Gibbsův fázový, 193, 194  
    Henryho, 223  
    Hessův, 139  
    Kirchhoffův, 144

Kohlrauschův, 396  
Lambertův-Beerův, 456  
Moseleyho, 469  
Nernstův, rozdělovací, 232  
Newtonův, 366  
Ohmův, 394  
Planckův, 466  
Raoultův, 211  
Stokesův, 501  
záření  
    anti-Stokesovo, 471  
    Stokesovo, 471  
čerpadlo tepelné, 126  
článek  
    galvanický, 280, 383, 431  
        vratný, 431  
    koncentrační, 444, 446  
číslo  
    kvantové, 458  
        hlavní, 463  
        magnetické, 463  
        vedlejší, 463  
    nábojové, 381  
    převodové, 389, 398  
řád reakce, 295  
úhel smáčení, 479  
účinnost, 122



Titulní strana

Rozcestník

Obsah



Strana 519 z 519

Zpět

Celá obrazovka

Zavřít

Konec