

Fyzikální chemie

bakalářský kurz

Prof. Ing. Josef Novák, CSc.
a kolektiv

(2. listopadu 2008)



VŠCHT PRAHA

Tato skripta jsou určena pro posluchače bakalářského kurzu Fyzikální chemie na VŠCHT v Praze. Obsahují základní témata fyzikální chemie (základní pojmy a veličiny, stavové chování, základy termodynamiky, termodynamika směsí), na která navazují témata z oblastí fázových rovnováh, rovnováh chemických reakcí, vybraná témata z oblasti vlastností a chování systémů obsahujících elektrolyty a problematika popisu rychlosti chemických reakcí.

Členové autorského kolektivu:

Doc. Ing. Lidmila Bartovská, CSc.

Doc. Ing. Ivan Cibulka, CSc.

Doc. Ing. Vladimír Dohnal, CSc.

Doc. Ing. Pavel Chuchvalec, CSc.

Doc. RNDr. Jiří Kolafa, CSc.

Prof. Ing. Anatol Malijevský, CSc.

Doc. Ing. Jaroslav Matouš, CSc.

Ing. Karel Řehák, CSc.

Ing. Josef Šobr, CSc.

Doc. RNDr. Petr Voňka, CSc.

© Josef Novák, 2008

Předmluva

Tato skripta jsou určena posluchačům bakalářského kurzu *Fyzikální chemie*. Jejich vznik byl podmíněn restrukturalizací studijního systému z původního jednostupňového tzv. inženýrského studia na systém dvoustupňový, sestávající z bakalářského a na něj navazujícího magisterského stupně. Tato zásadní změna nás vedla k sepsání nových skript přizpůsobených změněné situaci.

Text vychází z předcházejících skript autorského kolektivu vedeného Prof. Ing. Josefem Novákem, CSc., vydaných v roce 1999 jako dvousvazkové dílo (*Fyzikální chemie I* a *Fyzikální chemie II*) pro dvousemestrální základní kurs fyzikální chemie. Obsah je však přizpůsoben nové struktuře studia. Skripta *Fyzikální chemie – bakalářský kurz* pokrývají tradiční témata základního kurzu fyzikální chemie (vyjma částí zabývajících se strukturou atomů a molekul, jevy na fázových rozhraních a fyzikální chemií koloidních systémů), obsah kapitol je však redukován na základní poznatky a přizpůsoben jednosemestrálnímu rozsahu bakalářského kurzu. Redukce je provedena v rozsahu umožňujícím bezproblémovou aplikaci a další rozvoj znalostí v navazujících předmětech jak obecného základu, tak předmětů oborových. Zvládnutí obsahu bakalářského kurzu je současně nezbytným předpokladem pro studium v magisterském kurzu fyzikální chemie.

Bakalářský kurz je rozdělen do devíti kapitol. Prvních pět kapitol (Základní pojmy a veličiny, Stavové chování, Základy termodynamiky I a II, Termodynamika směsí) obsahuje poznatky nezbytné pro pochopení navazujících partií fyzikální chemie. V bakalářském kurzu jsou dále zařazeny kapitoly zabývající se problematikou fázových rovnováh (kap. 6), rovnováh chemických reakcí (kap. 7), vybraných témat z oblasti vlastností a chování systémů obsahujících elektrolyty (kap. 8) a problematikou popisu rychlosti chemických reakcí (kap. 9).

Naléhavě doporučujeme, abyste se neučili text a matematické vzorce zpaměti. Výjimkou jsou vztahy představující přírodní zákony (např. matematické formulace termodynamických vět) a definice. Tyto vzorce (pokud si netroufáte znovuobjevit přírodní zákony či vytvořit vlastní soustavu veličin) si pamatovat musíte. Naštěstí takových vzorců není mnoho a při pochopení probírané látky z nich lze odvodit vzorce ostatní (a těch je hodně). Mějte na paměti, že výsledkem vašeho snažení by nemělo být zapamatování si matematického výrazu, ale porozumění a pochopení jevů a vzájemných souvislostí mezi nimi. Matematický výraz je jen prostředkem pro kvantitativní popis chování systému.

Probíraná látka vyžaduje některé základní znalosti středoškolské a vysokoškolské matematiky, především jednoduché limity, derivace a integrály. Tam, kde potřebné znalosti přesahují bakalářský kurz matematiky, je ve skriptech uveden stručný přehled a vysvětlení příslušného matematického aparátu.

Z vlastní zkušenosti víme, že žádný text není bezchybný. Budeme vděční každému, kdo nás upozorní na věcné i typografické chyby. Přivítáme rovněž připomínky týkající se srozumitelnosti a logické výstavby textu.

Toto skriptum podává výklad a způsob popisu fyzikálně-chemických vlastností systémů a jevů v nich probíhajících. Praktickým výsledkem řešení konkrétní úlohy však musí být nejen vzorec, ale i numerický výsledek. Skriptum *Úlohy z fyzikální chemie*, vytvořené kolektivem autorů z našeho ústavu pro potřeby bakalářského kurzu fyzikální chemie, je užitečnou pomůckou pro rozvoj vašich schopností aplikovat teoretické poznatky na řešení konkrétních fyzikálně-chemických problémů. Další informace o dostupných učebních pomůckách (a řadu z nich i v elektronické formě) naleznete na domovské stránce Ústavu fyzikální chemie (www.vscht.cz/fch).

Autoři

Obsah

1	Základní pojmy a veličiny	11
1.1	Systém	11
1.1.1	Veličiny používané ve fyzikální chemii	13
1.1.2	Stav systému a jeho změny	14
1.2	Některé základní a odvozené veličiny	15
1.2.1	Vybrané základní veličiny	15
1.2.2	Některé odvozené veličiny	17
1.3	Čistá látka a směs	18
1.3.1	Způsoby vyjadřování složení směsí a roztoků	19
2	Stavové chování	23
2.1	Ideální plyn	25
2.1.1	Stavová rovnice ideálního plynu	25
2.1.2	Stavové chování směsi ideálních plynů	30
2.2	Reálný plyn	32
2.2.1	Van der Waalsova stavová rovnice	32
2.2.2	Kondenzace plynů a kritický bod	34
3	Základy termodynamiky I	37
3.1	Nultá věta termodynamická	37
3.2	Práce a teplo	37
3.2.1	Objemová práce	38
3.2.2	Vratná a nevratná objemová práce	38
3.2.3	Výpočet objemové práce v některých jednoduchých případech	39
3.2.4	Závislost práce na cestě	40
3.2.5	Teplo	41
3.3	Formulace I. věty termodynamické	41
3.3.1	Vnitřní energie	41
3.3.2	Matematická formulace I. věty termodynamické	41
3.3.3	Entalpie	43
3.3.4	Tepelné kapacity	43
3.3.5	Výpočet tepla a práce z I. věty termodynamické	44
3.4	Aplikace I. věty termodynamické na ideální plyn	46
3.4.1	Mayerův vztah	46
3.4.2	Adiabatický vratný děj a Poissonovy rovnice	47
3.5	Termochemie	49

3.5.1	Standardní slučovací a standardní spalná entalpie	51
3.5.2	Hessův zákon	53
3.5.3	Kirchhoffův zákon	55
3.5.4	Adiabatická teplota reakce	56
4	Základy termodynamiky II	59
4.1	Tepelné stroje	59
4.1.1	Carnotův tepelný stroj	61
4.1.2	Carnotův stroj jako chladnička nebo tepelné čerpadlo	62
4.2	Druhá věta termodynamická	63
4.2.1	Slovní formulace druhé věty	63
4.2.2	Matematická formulace druhé věty – entropie	64
4.2.3	Obecné důsledky druhé věty	64
4.2.4	Perpetuum mobile druhého druhu	65
4.3	Spojené formulace první a druhé věty termodynamické	65
4.3.1	Helmholtzova a Gibbsova energie	65
4.3.2	Gibbsovy rovnice	66
4.3.3	Přirozené proměnné	67
4.3.4	Fyzikální význam Helmholtzovy a Gibbsovy energie	67
4.3.5	Maxwellovy vztahy	69
4.3.6	Závislost entropie na teplotě a objemu nebo tlaku	70
4.3.7	Vnitřní energie jako funkce T, V a entalpie jako funkce T, p	70
4.4	Změny termodynamických veličin	71
4.4.1	Změna entropie s teplotou	71
4.4.2	Změna entropie s objemem	72
4.4.3	Změna entropie s tlakem	72
4.4.4	Změna vnitřní energie s teplotou a objemem	73
4.4.5	Změna entalpie s teplotou a tlakem	74
4.4.6	Změna Helmholtzovy energie s objemem a Gibbsovy energie s tlakem	75
4.4.7	Změny termodynamických veličin při vratných fázových přechodech	76
4.5	Nevratné děje	77
4.5.1	Změny termodynamických veličin při míšení ideálních plynů	77
4.6	Podmínky termodynamické rovnováhy	79
4.6.1	Extenzivní podmínky	79
4.7	Třetí věta termodynamická	80
4.7.1	Formulace třetí věty	81
4.7.2	Nedosažitelnost absolutní nuly	81
4.7.3	Absolutní entropie	81
5	Termodynamika směsí	83
5.1	Termodynamický popis plyných směsí	83
5.1.1	Termodynamické veličiny směsi ideálních plynů	83
5.2	Termodynamický popis kapalných a tuhých směsí	84
5.2.1	Termodynamické veličiny ideální směsi	85

5.2.2	Termodynamické veličiny reálné směsi – směšovací a dodatkové veličiny	85
5.2.3	Experimentální stanovení dodatkového objemu a entalpie	86
5.3	Parciální molární veličiny	89
5.3.1	Určování $\bar{Y}_i$ ze závislosti $Y_m(x_1)$ u binárních směsí	92
5.4	Parciální molární Gibbsova energie – chemický potenciál	94
5.4.1	Chemický potenciál složky v ideální plyné směsi	95
5.4.2	Chemický potenciál u kondenzovaných směsí – aktivita a aktivitní koeficient	95
5.4.3	Standardní stav nekonečného zředění	97
6	Fázové rovnováhy	101
6.1	Intenzivní kritérium rovnováhy	101
6.1.1	Gibbsův fázový zákon	104
6.2	Fázové rovnováhy jednosložkových soustav	105
6.2.1	Fázový diagram jednosložkového systému	105
6.2.2	Clapeyronova rovnice	106
6.2.3	Rovnováha mezi kapalnou a parní fází, Clausiova-Clapeyronova rovnice	108
6.2.4	Rovnice pro teplotní závislost tlaku nasycených par, výparné teplo	108
6.2.5	Experimentální stanovení tlaku nasycených par	109
6.2.6	Rovnováha látky v pevné a plyné fázi	110
6.2.7	Rovnováha látky v pevné a kapalně fázi	110
6.2.8	Rovnováha látky ve dvou pevných modifikacích	111
6.2.9	Vztah mezi $G_m^\bullet$ a G_m°	112
6.3	Rovnováha kapalina–pára u vícesložkových systémů	113
6.3.1	Grafické vyjádření rovnováhy kapalina–pára v binárních systémech	113
6.3.2	Látková bilance, pákové pravidlo	117
6.3.3	Termodynamický popis rovnováhy kapalina–pára	118
6.3.4	Rovnováha kapalina–pára u ideální směsi	119
6.3.5	Rovnováha kapalina–pára v systémech s neideální kapalnou směsí	120
6.3.6	Snížení tlaku nasycených par a ebullioskopie	123
6.4	Rozpustnost plynů v kapalinách, Henryho zákon	125
6.4.1	Faktory ovlivňující rozpustnost plynu	127
6.5	Rovnováha kapalina–kapalina	128
6.5.1	Grafické vyjádření rovnováhy kapalina–kapalina v binárních systémech	128
6.5.2	Termodynamický popis rovnováhy kapalina–kapalina v binárních systémech	130
6.5.3	Rovnováha mezi kapalnými fázemi a parní fází	132
6.5.4	Tlak par nad heterogenním systémem – přehánění s vodní parou	134
6.5.5	Ternární systémy – trojúhelníkové diagramy	135
6.5.6	Základní typy ternárních rovnovážných diagramů	137
6.5.7	Nernstův rozdělovací zákon	138
6.6	Rovnováha kapalina–tuhá fáze	140

6.6.1	Systém, jehož složky se neomezeně mísí v kapalně fázi, ale v tuhé fázi jsou nemísitelné	140
6.6.2	Experimentální stanovení rovnováhy mezi kapalnou a tuhou fází	141
6.6.3	Kryoskopie	143
6.6.4	Systém, jehož složky jsou v kapalně i tuhé fázi neomezeně mísitelné	144
7	Chemická rovnováha	145
7.1	Rovnice látkové bilance	145
7.1.1	Látkové bilance u jedné chemické reakce	146
7.1.2	Použití stupně přeměny	147
7.1.3	Bilance pomocí jiných veličin	148
7.2	Podmínka rovnováhy	149
7.2.1	Reakční Gibbsova energie	149
7.2.2	Rovnovážná konstanta	151
7.2.3	Volba standardních stavů a vyjádření aktivity	152
7.3	Určení rovnovážné konstanty	154
7.3.1	Výpočet rovnovážné konstanty z experimentálních dat	155
7.3.2	Výpočet rovnovážné konstanty z termochemických dat	155
7.3.3	Teplotní závislost rovnovážné konstanty	156
7.4	Rovnovážné složení a reakční podmínky	157
7.4.1	Vliv teploty	157
7.4.2	Vliv tlaku	157
7.4.3	Vliv vstupního složení	159
7.5	Aplikační část	160
7.5.1	Směr reakce	160
7.5.2	Reakce v plynné fázi	161
7.5.3	Rozkladné reakce pevných látek	162
7.5.4	Reakce bez plynné fáze	163
7.5.5	Výpočet rovnovážného stavu za konstantní teploty a objemu	165
7.5.6	Reakce ve zředěných vodných roztocích elektrolytů	166
7.5.7	Disociace slabých elektrolytů	167
7.5.8	Iontový součin a výpočet pH	168
7.5.9	Součin rozpustnosti	171
7.6	Závěrečné poznámky	173
8	Elektrochemie	175
8.1	Základní pojmy	175
8.1.1	Oxidačně redukční děje	176
8.2	Elektrolýza	177
8.2.1	Faradayovy zákony	177
8.2.2	Technické využití elektrolýzy	179
8.3	Galvanické články	180
8.3.1	Rovnovážné napětí článku a elektrodové potenciály	182
8.3.2	Standardní redukční potenciály	183
8.3.3	Vratné články	185

8.3.4	Termodynamika vratného článku	186
8.4	Galvanické články jako zdroj energie	187
8.4.1	Články primární	187
8.4.2	Články sekundární (akumulátory)	188
8.4.3	Palivové články	189
9	Chemická kinetika	191
9.1	Základní pojmy a vztahy	191
9.1.1	Rychlost chemické reakce	191
9.1.2	Kinetická rovnice, jednoduchá reakce, poločas	192
9.1.3	Elementární reakce	194
9.1.4	Látková bilance	194
9.2	Jednoduché reakce	196
9.2.1	Reakce prvního řádu	196
9.2.2	Reakce druhého řádu	197
9.2.3	Reakce n -tého řádu s jednou výchozí látkou	199
9.3	Závislost rychlosti reakce na teplotě	199
9.4	Měření a vyhodnocování dat v chemické kinetice	201
9.4.1	Integrální metoda určování řádu reakce	202
9.4.2	Metoda poločasů	202
9.4.3	Diferenciální metoda	203
9.4.4	Izolační metoda	204
9.5	Katalýza	204
	Seznam symbolů a zkratk	207
	Rejstřík	211

Kapitola 1

Základní pojmy a veličiny

Základním předpokladem studia libovolného fyzikálně-chemického procesu jsou přesné definice a porozumění základním používaným pojmům. Některé z nich jsou sice používány i mimo oblast fyzikální chemie, mají však často poněkud odlišný význam. V první kapitole proto nejprve shrneme a osvětlíme nejdůležitější základní pojmy.

1.1 Systém

Zvolenou část prostoru obsahující v každém okamžiku definované množství hmoty nazýváme (zkoumaným) **systémem**. Někdy se pro systém používá název **soustava**. Tyto názvy je nutno chápat jako synonyma. Zbývající část prostoru, tj. prostor mimo systém, pak označujeme jako jeho **okolí**.

Podle vztahu systému k okolí mluvíme o izolovaném, uzavřeném a otevřeném systému. Pokud systém nevyměňuje s okolím ani hmotu ani energii, jedná se o **izolovaný systém**. Jako příklad izolovaného systému může posloužit obsah uzavřené termosky.

Jestliže mezi systémem a okolím dochází k výměně energie, ne však k výměně hmoty, mluvíme o **uzavřeném systému**. Příkladem uzavřeného systému může být pracovní náplň chladničky, která v průběhu cyklu odebírá z chlazeného prostoru teplo a předává jej do okolí. Jiným příkladem uzavřeného systému je plyn během komprese anebo náplň kalorimetrické bomby (např.) při spalování. V uzavřené nádobce kalorimetru dochází během spalování k chemické reakci, mění se látková množství některých látek uvnitř kalorimetru, vyměňuje se teplo s okolím. Celková hmotnost systému však zůstává zachována.

Jestliže systém vyměňuje s okolím jak energii, tak hmotu, jedná se o **otevřený systém**. Za otevřený systém můžeme považovat chemický průtočný reaktor, parní turbínu, kompresor apod. Zvláštním typem otevřeného systému je **otevřený systém s ustáleným tokem**. To je takový systém, v němž v průběhu času nedochází k akumulaci hmoty, to znamená, že v každém okamžiku je hmotnost média vstupujícího do systému stejná jako hmotnost média vystupujícího. Tuto vlastnost má např. většina tepelných strojů a průtočných reaktorů.

Systém může vyměňovat s okolím nejen hmotu, ale i energii. Při výměně energie mezi systémem a jeho okolím rozlišujeme dvě základní formy energetické výměny – **teplo** (Q) a **práci** (W). Dochází-li k výměně energie na základě teplotního rozdílu mezi systémem a okolím, nazýváme tuto změnu energie vyměněným **teplem**. Ostatní

formy energie, při nichž zpravidla dochází k silovému působení mezi systémem a okolím, nazýváme **prací**. Kladnou hodnotu pak přiřazujeme takové výměně energie, při níž přechází energie z okolí do systému. Říkáme, že práce je dodaná do systému (je-li vyměněnou energií práce) nebo že děj je endotermický (v případě tepla). Oba druhy energie mají v tomto případě kladné znaménko. Záporná hodnota pak označuje převod energie ze systému do okolí. Říkáme, že systém koná práci (je-li vyměněnou energií práce) nebo že děj je exotermický (v případě tepla). Hodnoty obou druhů energií mají v tomto případě záporné znaménko. Zavádění kladných a záporných hodnot energie je důležité pro stanovení energetické bilance systému, jak bude ukázáno později.¹

Příklad. Uvažujme $W = 1000 \text{ J}$. Tento údaj znamená, že $W = W_{\text{dodaná}} = 1000 \text{ J}$. Platí-li naopak $W = -1000 \text{ J}$, bereme to tak, že $W_{\text{vykonaná}} = -W_{\text{dodaná}} = -W = 1000 \text{ J}$. ■

Podle typu interakce mezi systémem a okolím pak rozeznáváme práci objemovou (práce spojená se změnou objemu systému), elektrickou, povrchovou atd.

Příklad. Necht' je jisté množství plynu uzavřeno ve válci se svisle se pohybujícím pístem, který je zatížen závažím. Dodání tepla má za následek ohřátí plynu, což způsobí zvětšení jeho objemu a vyzdvižení pístu a tím vykonání určité práce. V tomto případě (pokud jsme uvažovali pouze plyn nacházející se pod pístem) se jedná o uzavřený systém, kterému bylo dodáváno teplo, a ten během děje vykonal určitou práci (zvedl píst). Zároveň tento příklad dokumentuje skutečnost, že jednotlivé formy energie mohou přecházet z jedné na druhou (např. teplo se mění na práci). O zákonitostech těchto přeměn bude pojednáno u I. a II. věty termodynamické. ■

Jestliže systém nevyměňuje teplo s okolím, označujeme jej jako **adiabatický**. Vnitřek termosky můžeme považovat za adiabatický systém. Rozdíl mezi adiabatickým a izolovaným systémem spočívá v tom, že u adiabatického systému může docházet k výměně energie s okolím, a to ve formě práce.

Podle vnitřního stavu dělíme systémy na homogenní a heterogenní. Určitou oblast objemu zkoumaného systému, ve které jsou jeho vlastnosti konstantní nebo se spojitě mění v prostoru, označujeme jako **fázi**. Pokud se systém takto chová v celém svém objemu, označujeme jej jako **homogenní**. Pokud systém obsahuje více fází, nazýváme jej **heterogenním** systémem. Na hranici mezi fázemi (fázovém rozhraní) se některé vlastnosti mění skokem, nespojitě. Je třeba rozlišovat mezi pojmy **fáze** a **skupenský stav**. Podle základních mechanických vlastností rozeznáváme tři skupenské stavy:

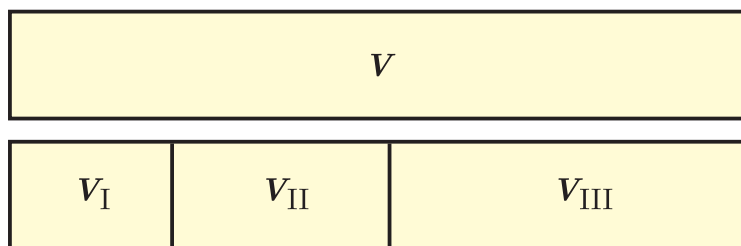
- a) **plynný**, který označujeme (g) (z latinského *gasus*);
- b) **kapalný**², který označujeme (l) (z latinského *liquidus*);
- c) **pevný** (tuhý³), který označujeme (s) (z latinského *solidus*).

V systému pak může existovat řada fází, z nichž některé mají stejné skupenství. Např. lze realizovat systém, v němž budou existovat tři kapalně fáze – voda, rtuť a olej, a čtyři pevně fáze – krystaly NaCl, krystaly KCl, grafit a diamant.

¹Je nutno upozornit, že tato znaménková konvence byla zavedena po r. 1970. Ve starších učebnicích a příručkách byla práce vykonaná systémem považována za kladnou.

²Pro plyný a kapalný stav se někdy používá společný název tekutý nebo fluidní, tzn. tekutiny jsou plyny a kapaliny.

³V těchto skriptech považujeme slova *pevný* a *tuhý* za synonyma.



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

Látky v plynném stavu se za obvyklých podmínek neomezeně mísí a tvoří tak homogenní systém. Některé látky v kapalném stavu jsou vzájemně zcela mísitelné (voda + methanol), řada jiných se vzájemně mísí jen omezeně a vytváří heterogenní systémy (např. voda a většina organických látek, zejména nepolárních). O látkách v tuhém stavu platí jen výjimečně, že tvoří homogenní směs, jako je tomu např. u slitin kovů (jako příklad lze uvést slitinu Ag+Au). Speciálním případem jsou koloidní systémy.

1.1.1 Veličiny používané ve fyzikální chemii

Při pozorování libovolného systému lze určit celou řadu jeho vlastností. Vlastnosti, které nás zajímají z hlediska fyzikální chemie, nazýváme fyzikálně chemickými veličinami, zkráceně **veličinami**. Typickými fyzikálně chemickými veličinami jsou teplota, tlak, objem, složení systému, entalpie, entropie. Místo pojmu fyzikálně-chemická veličina se používají i jiné názvy, např. termodynamická veličina, termodynamická funkce, termodynamická proměnná, stavová veličina (tj. veličina určující stav systému), stavová funkce, stavová proměnná. Termodynamickou veličinou však není práce a teplo či přesněji vyměněná práce a vyměněné teplo. Jak již slovo *vyměněné* naznačuje, jedná se o procesní veličiny. Teplo i práce (vyměněné s okolím během procesu) nejsou dány okamžitým stavem systému, ale závisí na počátečním stavu systému, konečném stavu systému a na zvolené cestě mezi těmito stavy. Z matematického hlediska teplo či práce nejsou funkce, tj. nelze danému stavu systému (např. dané teplotě a tlaku) přiřadit hodnotu tepla či práce⁴.

Termodynamické veličiny rozdělujeme na **extenzivní** a **intenzivní**. Veličiny homogenního systému, které se při jeho dělení na menší podsystémy nemění, se nazývají intenzivní. Veličiny vzniklých podsystémů, které jsou přímo úměrné látkovému množství v podsystému, hmotě či objemu, se nazývají extenzivní (viz obr. 1.1). Typickými intenzivními veličinami jsou teplota, tlak nebo složení vyjádřené molárními zlomky. Typickými extenzivními veličinami jsou objem, hmotnost, počet částic nebo energie systému.

Každou extenzivní veličinu lze převést na veličinu intenzivní. Vztáhneme-li extenzivní veličinu na jednotkovou hmotnost nebo jednotkové látkové množství systému, dostáváme pak **měrné** (specifické) nebo **molární veličiny**. Mezi extenzivní veličinou

⁴Sami jistě cítíte, že výrok „Práce našeho systému je v tomto stavu 200 J“ je nesmyslný na rozdíl např. od výroku „Objem našeho systému je v tomto stavu 10 dm³“, který je zcela v pořádku.

Y a příslušnými měrnými a molárními veličinami Y_{sp} a Y_{m} platí vztahy

$$Y = m Y_{\text{sp}} = n Y_{\text{m}} \quad (1.1)$$

kde m je hmotnost systému a n je látkové množství v systému. Měrné veličiny budeme označovat dolním indexem sp , molární veličiny indexem m .

1.1.2 Stav systému a jeho změny

Libovolný systém lze v každém okamžiku charakterizovat určitým počtem intenzivních veličin. Tyto veličiny definují **stav** daného systému. Přitom je nutno brát do úvahy stupeň obecnosti, na němž systém pozorujeme.

Z mikroskopického pohledu je stav systému definován polohami a rychlostmi všech jeho částic, kdežto z makroskopického hlediska stačí znát jen několik veličin, například teplotu, tlak a složení. Jejich počet musí být ovšem tak velký, abychom takový systém dokázali vždy reprodukovat realizovat. Např. u homogenního plynného systému postačí zadat teplotu, tlak a složení. Ostatní veličiny (molární objem, hustota, viskozita, ...) jsou tím již implicitně určeny.

Velikost systému není prostřednictvím intenzivních proměnných určena. Pro specifikaci velikosti systému musíme zadat ještě extenzivní proměnné. V případě homogenního systému postačí znalost jediné extenzivní proměnné, např. celkového látkového množství, objemu či energie systému, nebo i látkového množství jedné ze složek (známe-li molární zlomky složek).

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

- mechanická** (tlaková) rovnováha – ve všech částech systému je stejný tlak,
- tepelná** (teplotní) rovnováha – všechny části systému mají stejnou teplotu,
- koncentrační** rovnováha – ve všech částech každé fáze systému jsou stejné koncentrace složek, složení různých fází se však zpravidla liší,
- fázová** rovnováha – pokud je systém heterogenní, jsou jeho fáze v rovnováze,
- chemická** rovnováha – nedochází ke změnám složení vlivem chemických reakcí.

Jestliže se systém ve stavu termodynamické rovnováhy nachází ve vnějším silovém poli (např. gravitačním), není tlak ve všech částech systému stejný, ale spojitě se mění⁵. Totéž platí pro koncentrace složek.

Existují otevřené systémy (např. průtočný chemický reaktor), u nichž vlastnosti v daném místě nezávisí na čase, i když systém není v rovnováze. V takovém případě mluvíme o **stacionárním** procesu nebo systému či o systému s ustáleným tokem.

Jestliže se vlastnosti systému s časem mění, tj. dochází-li ke změně alespoň jedné veličiny, říkáme, že v systému probíhá určitý **děj**. Přitom pod pojmem děj rozumíme velmi širokou škálu nejrůznějších procesů od jednoduchých fyzikálních změn, jako je například zahřívání, přes chemické reakce až po složité mnohastupňové procesy. Jednotlivé děje můžeme rozdělovat opět podle různých kritérií. Touto problematikou se však budeme zabývat až v dalších kapitolách.

⁵Jak dobře vědí potápěči, tlak ve vodní nádrži spojitě roste s rostoucí hloubkou ponoru.

Tabulka 1.1: Přehled dějů probíhajících za konstantní veličiny

název děje	druh děje	značení
izotermický	konstantní teplota	$[T]$
izobarický	konstantní tlak	$[p]$
izochorický	konstantní objem	$[V]$
adiabatický	systém nevyměňuje s okolím teplo	$[ad.]$
izentropický	konstantní entropie	$[S]$
izoentalpický	konstantní entalpie	$[H]$

Průběh libovolného děje závisí na podmínkách, při kterých sledovaný systém uvažujeme. 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 výrazně mimo rovnováhu, tyto děje pak nazýváme **nevratnými** nebo též **nerovnovážnými** (děj probíhá samovolně a jeho směr nelze obrátit malou změnou vnějších podmínek, děj je sledem nerovnovážných stavů). Rovnovážný děj je pak vlastně limitní případ nerovnovážného děje pro nekonečně malou hnací sílu děje (např. rozdíl tlaků).

Typickými nevratnými ději jsou směšování plynů, expanze plynu do vakua nebo průběh chemických reakcí. Naopak téměř vratně můžeme vypařit vodu za normálního tlaku při 100 °C.

Většinu experimentů se snažíme uspořádat tak, aby *během celého děje* jedna nebo více termodynamických veličin zůstávala konstantní. Tyto děje pak většinou pojmenováváme s předponou **izo-** a označujeme symbolem $[Y]$, kde Y je označení příslušné konstantní veličiny, viz tab. 1.1.

Kruhový (cyklický) nazýváme takový děj, při kterém je konečný stav systému totožný s výchozím, tj. systém se po proběhnutí děje (nebo sledu dějů) vrátí do výchozího stavu. Změny termodynamických veličin jsou při kruhovém ději nulové. Vyměněné teplo a práce však nemusí po proběhnutí kruhového děje být nulové. Tím se teplo a práce liší od stavových funkcí.

1.2 Některé základní a odvozené veličiny

1.2.1 Vybrané základní veličiny

Hmotnost m

Základní jednotkou hmotnosti je 1 kg. **Kilogram je hmotnost mezinárodního prototypu kilogramu v Ústavu pro míry a váhy v Sèvres u Paříže.** Dále se používají tyto jednotky: $1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g} = 10^6 \text{ mg} = 10^9 \mu\text{g}$.

Látkové množství n

Základní jednotkou je 1 mol. **Mol je látkové množství, které obsahuje tolik elementárních jednotek (atomů, molekul, ...), kolik je uhlíkových atomů v 12 g uhlíku ^{12}C .** Podle současných znalostí je v tomto množství uhlíku $N_{\text{A}} = (6,022\,1415 \pm 0,000\,0010) \cdot 10^{23}$ atomů a tuto hodnotu nazýváme **Avogadrovou konstantou**. Dále se používá jednotka $1000\times$ větší, tj. kmol, a jednotky $1000\times$ a $10^6\times$ menší, tj. mmol a μmol , $1\text{ mol} = 10^{-3}\text{ kmol} = 10^3\text{ mmol} = 10^6\mu\text{mol}$.

Při udávání látkového množství nestačí pouhá číselná hodnota, ale je nutno specifikovat částice, k nimž se uvedené látkové množství vztahuje. Např. „1 mol síry“ ($M_{\text{S}} = 32\text{ g mol}^{-1}$) může představovat:

- 32 g síry např. u reakce $\text{S (s)} + \text{O}_2\text{ (g)} \rightarrow \text{SO}_2\text{ (g)}$, nebo
- $2 \times 32\text{ g}$ síry, pokud uvažujeme plynnou síru při vysoké teplotě (větší než 720°C), protože za těchto podmínek je síra přítomna ve formě molekul S_2 , nebo
- $8 \times 32\text{ g}$ síry, neboť např. v sirouhlíku je tuhá síra za normálních podmínek rozpuštěná ve formě molekul S_8 .

Délka L

Základní jednotkou je 1 m. **Metr je délka dráhy, kterou urazí světlo ve vakuu za $1/299\,792\,458$ sekundy.** Dále se používají tyto jednotky: $1\text{ m} = 10\text{ dm} = 100\text{ cm} = 10^3\text{ mm} = 10^6\mu\text{m} = 10^9\text{ nm} = 10^{12}\text{ pm}$.

Čas τ

Základní jednotkou je 1 s (sekunda). **Sekunda je doba trvání $9\,192\,631\,770$ period záření, odpovídající přechodu mezi dvěma hyperjemnými hladinami základního stavu atomu ^{133}Cs .** Dále se používají tyto jednotky: $1\text{ s} = 1/60\text{ min} = 1/3600\text{ hod} = 10^3\text{ ms} = 10^6\mu\text{s} = 10^9\text{ ns} = 10^{12}\text{ ps}$.

Absolutní teplota T

Základní jednotkou je 1 K. **Kelvin je $1/273,16$ díl absolutní teploty trojného bodu vody.** Vedle absolutní teploty se ještě v literatuře používá Celsiova ($^\circ\text{C}$) teplotní stupnice a v anglosaské literatuře teplota v $^\circ\text{F}$ a $^\circ\text{R}$, tj. Fahrenheitova a Rankinova teplotní stupnice.

Pro teplotu v K platí: $T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273,15 = (t/^\circ\text{F})/1,8 + 255,37 = (t/^\circ\text{R})/1,8$.

Elektrický proud I

Základní jednotkou je 1 A. **Ampér je takový konstantní proud, který ve dvou přímých rovnoběžných vodičích o nekonečné délce a zanedbatelném průřezu, vzájemně vzdálených ve vakuu jeden metr, vyvolá mezi těmito vodiči sílu rovnou $2 \cdot 10^{-7}\text{ N}$ (newton) na jeden metr délky.** Dále se používají tyto jednotky: $1\text{ A} = 10^3\text{ mA} = 10^6\mu\text{A}$.

1.2.2 Některé odvozené veličiny

Na tomto místě uvádíme jen ty nejdůležitější. S řadou dalších veličin se podrobně seznámíme později.

Molární hmotnost M

Hlavní jednotka je 1 kg mol^{-1} . Molární hmotnost je odvozená veličina, která udává **hmotnost látky** (směsi) **obsahující 1 mol molekul**, tj. tolik molekul, kolik udává Avogadrova konstanta. Vzhledem k nesymetrické volbě základních jednotek pro hmotnost (kg) a látkové množství (12 g izotopu ^{12}C), molární hmotnost v základních jednotkách SI soustavy je $1000\times$ menší než ta, kterou obvykle v příručkách najdeme. Např. pro plynný dusík tudíž platí $M_{\text{N}_2} = 0,028 \text{ kg mol}^{-1} = 28 \text{ g mol}^{-1}$.

Mezi látkovým množstvím n a hmotností m platí vztah

$$m = n M \quad (1.2)$$

kde M je molární či atomová hmotnost.

V plynárenství se hmotnost resp. látkové množství udává často pomocí objemu plynu. Pod označením 1 Nm^3 (normální kubický metr) budeme rozumět takové látkové množství plynu, které by při určité teplotě (0 nebo 20°C) a obvykle tlaku $101,325 \text{ kPa}$ (tzv. normální podmínky) za předpokladu ideálního chování (podle stavové rovnice ideálního plynu) zaujímalo objem 1 m^3 . Za těchto okolností při teplotě 0°C platí pro hmotnost 1 Nm^3 ideálního plynu

$$m = n_1 M = 44,61590 M$$

kde $n_1 = 44,61590 \text{ mol}$ je látkové množství obsažené v 1 Nm^3 .

Objem V , molární a měrný objem V_m a V_{sp}

Hlavní jednotkou objemu je 1 m^3 . Vedle této jednotky se v chemii používají menší jednotky $1 \text{ dm}^3 (= 1 \text{ liter})$, $1 \text{ cm}^3 (= 1 \text{ mililitr})$ apod., přičemž $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ dm}^3 = 10^6 \text{ cm}^3$.

Molární objem $V_m = V/n$ je **objem 1 molu látky**. Např. molární objem kapalné vody při 20°C je přibližně $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Objem 1 molu ideálního plynu při 0°C a $101,325 \text{ kPa}$ (normální podmínky) je $22,414 \text{ dm}^3$, tj. $V_m = 22,414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Měrný (nebo **specifický**) **objem** $V_{\text{sp}} = V/m$ je **objem vztažený na určitou hmotnost** (1 kg , 1 g apod.). Mezi molárním a měrným objemem platí jednoduchý vztah

$$V_m = M V_{\text{sp}} \quad (1.3)$$

Hustota ρ , ρ_m

Převrácená hodnota měrného objemu se nazývá **měrná** (specifická) **hustota** a označuje ρ , podobně převrácená hodnota molárního objemu je **hustota látkového množství**⁶ ρ_m , či koncentrace c , tj.

$$\rho = \frac{1}{V_{\text{sp}}} = \frac{m}{V} \quad \rho_m = c = \frac{1}{V_m} = \frac{n}{V}$$

⁶Někdy je nazývána molární hustotou, tento název je však chybný, neboť molární veličiny jsou vztaženy na 1 mol, zatímco hustota látkového množství je látkové množství v objemové jednotce.

Nejčastěji používanými jednotkami jsou $1 \text{ kg m}^{-3} = 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ (měrná hustota) a $1 \text{ mol m}^{-3} = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (hustota látkového množství).

Tlak p

Hlavní jednotkou je $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$. **Pascal je tlak, který vznikne při působení síly 1 N na plochu 1 m²**. Tato hlavní jednotka je však velmi malá, a proto se používají větší jednotky jako kPa, MPa či GPa ($1 \text{ Pa} = 10^{-3} \text{ kPa} = 10^{-6} \text{ MPa} = 10^{-9} \text{ GPa}$).

Ve starší literatuře se můžeme setkat ještě s následujícími jednotkami: bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$), fyzikální atmosféra ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$), „technická“ atmosféra ($1 \text{ at} = 1 \text{ kp cm}^{-2} = 98\,066,5 \text{ Pa}$), Torr ($1 \text{ Torr} = 133,322 \text{ Pa}$, $760 \text{ Torr} = 101\,325 \text{ Pa}$).

Záporný tlak, který můžeme realizovat za jistých podmínek u kapalin a bez komplikací u tuhých látek, se nazývá **tah** a má stejný rozměr jako tlak, ale opačné znaménko.

Energie E, U

Hlavní jednotkou je $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ W s}$. **1 J je energie, která je výsledkem působení síly 1 N na dráze 1 m.** Dále se používají tyto jednotky: $1 \text{ J} = 10^{-3} \text{ kJ} = 1 \text{ Pa m}^3 = 1 \text{ kPa dm}^3 = 1 \text{ MPa cm}^3 = 6,241\,96 \cdot 10^{18} \text{ eV} = 2,777\,78 \cdot 10^{-7} \text{ kWh} = 0,2390 \text{ cal}$.

Protože energie je extenzivní veličina, pracujeme v praxi častěji s molární či měrnou energií, které jsou dány rovnicemi (1.1).

Teplo a práce, které systém vymění s okolím, tvoří zvláštní případy výměny energie a pro jejich kvantifikaci se používá stejných jednotek. V termodynamice zavádíme ještě další energetické funkce jako vnitřní energie, entalpie, Helmholtzova a Gibbsova energie. Také pro tyto veličiny se používá výše uvedených jednotek.

Tepelná kapacita C

Hlavní jednotkou je 1 J K^{-1} . **Tepelná kapacita je teplo nutné pro zvýšení teploty systému o 1 K.** V praxi se častěji používají tepelné kapacity vztahované na systém obsahující jednotkové látkové množství (molární tepelná kapacita) nebo jednotku hmotnosti (měrná tepelná kapacita).

Přesnější definice bude uvedena v odd. 3.3.4, kde bude tato veličina i podrobněji diskutována.

1.3 Čistá látka a směs

Pokud je v systému přítomen pouze jeden druh molekul, hovoříme o **čisté látce**. V opačném případě, kdy v systému existuje více druhů molekul, mluvíme o **směsi** nebo **roztoku**. Roztokem nazýváme zpravidla kapalnou směs, v níž jedna látka (kapalně rozpouštědlo) v systému výrazně převažuje a ostatní látky (rozpuštěné látky) jsou často v čistém stavu v jiném než kapalném skupenství. Systém obsahující vodu a chlorid sodný za laboratorních podmínek je tedy roztok NaCl ve vodě. Systém obsahující methanol a benzen nazýváme obvykle směsí methanolu a benzenu.

Látky, z nichž se systém skládá, jsou pak jeho **složky**. Podle počtu přítomných látek rozdělujeme směsi na **binární**, obsahující pouze dvě složky, **ternární**, obsahující tři složky, **kvaternární** s obsahem čtyř složek atd. Pro charakterizaci směsi (roztoku) je nutno znát, kromě veličin užívaných u čistých látek, i její (jeho) složení, k jehož vyjádření se používá několik níže uvedených způsobů.

1.3.1 Způsoby vyjadřování složení směsí a roztoků

Molární zlomek i -té složky x_i

Definice

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (1.4)$$

kde n_i je látkové množství i -té složky, n je celkové látkové množství směsi,

$$n = \sum_{j=1}^k n_j$$

a k je počet složek ve směsi.

Z definice (1.4) plyne, že součet molárních zlomků je roven jedné,

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1$$

a tudíž k -tý molární zlomek (to bude pro nás molární zlomek poslední složky) není nezávislý a je určen molárními zlomky zbývajících složek:

$$x_k = 1 - x_1 - x_2 - \cdots - x_{k-1} \quad (1.5)$$

Směs, ve které mají molární zlomky všech složek stejné hodnoty (tj. $x_i = 1/k$, $i = 1, 2, \dots, k$), se nazývá **ekvimolární** směs.

Místo molárních zlomků se často používají **molární procenta**⁷, pro něž platí $\text{mol. \%} = 100\% \cdot x_i$. Pro nízké koncentrace pak ppm (angl. *parts per million*, $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$) nebo ppb (angl. *parts per billion*, $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$).

Hmotnostní zlomek w_i

Definice

$$w_i = \frac{m_i}{m} \quad (1.6)$$

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

Součet hmotnostních zlomků všech složek je roven jedné,

$$\sum_{i=1}^k w_i = 1$$

⁷Protože počet molekul je dán součinem nN_A , udává molární zlomek x_i či molární procenta i relativní zastoupení molekul složky i ve směsi.

Pro přepočet molárních a hmotnostních zlomků platí

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum_{j=1}^k w_j/M_j} \quad w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^k x_j M_j} \quad (1.7)$$

První vzorec odvodíme snadno následujícím způsobem. Předpokládejme, že máme k dispozici 1 kg směsi. Hmotnostní zlomek w_i u i -té složky udává číselně hmotnost této složky v uvažované směsi. Látkové množství složky n_i je potom rovno $n_i = w_i/M_i$. Dosazením do definičního vztahu pro molární zlomek (1.4) získáme uvedený vzorec. Vyjdeme-li ze systému, který obsahuje 1 mol směsi, je hmotnost i -té složky $m_i = x_i M_i$ a dosazením do definičního vztahu (1.6) získáme i druhý vzorec v (1.7).

Objemový zlomek ϕ_i

Definice

$$\phi_i = \frac{V_i^\bullet}{\sum_{j=1}^k V_j^\bullet} = \frac{x_i V_{mi}^\bullet}{\sum_{j=1}^k x_j V_{mj}^\bullet}$$

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

Součet objemových zlomků všech složek je roven jedné

$$\sum_{i=1}^k \phi_i = 1$$

Pro směs ideálních plynů je objemový zlomek roven zlomku molárnímu (viz odd. 2.1.2)

$$\phi_i = x_i \quad (\text{id. plyn})$$

Objemové nebo hmotnostní zlomky se v praxi používají zpravidla v závislosti na přípravě směsi. Pokud se směs připravuje navažováním složek, používají se hmotnostní zlomky nebo procenta – viz obr. 1.2. U kapalných směsí to jsou často procenta objemová.

Ve fyzikálně-chemické praxi se při specifikaci složení systému dává přednost molárním zlomkům. U roztoků to jsou ještě **látková koncentrace**⁸ (dříve se používal dnes již nedoporučený název molarita) a **molalita**.

Látková koncentrace c_i

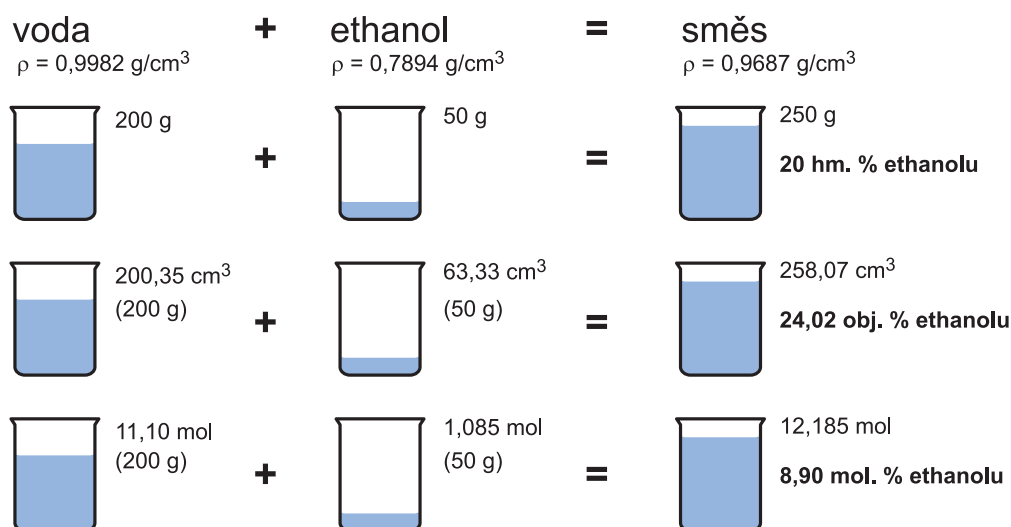
Látková koncentrace i -té složky je definována vztahem

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

kde n_i je látkové množství i -té látky a V je celkový objem směsi.

Hlavní jednotkou je mol m^{-3} . V chemické praxi se častěji setkáváme s jednotkou $1000\times$ menší, a to mol dm^{-3} . U čisté složky je látková koncentrace totožná s hustotou látkového množství. Velkou nevýhodou látkové koncentrace a objemových zlomků je skutečnost, že závisejí na teplotě, neboť na teplotě závisí objem směsi.

⁸Obvykle budeme používat zkrácený název koncentrace.



Obr. 1.2: Porovnání hmotnostních, objemových a molárních zlomků ($t = 25^\circ\text{C}$, $p = 101,325 \text{ kPa}$). Povšimněte si, že na rozdíl od hmotnosti či látkového množství není objem směsi roven součtu objemů čistých kapalin. V tomto případě je menší, neboť při míšení kapalné vody s kapalným ethanolem dochází k objemové kontrakci (srov. odd. 5.2.3)

Molalita m_i

Molalita i -té složky je definována vztahem

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\text{rozpuštědla}}}$$

Hlavní jednotka je mol kg^{-1} .

Molalita se používá hlavně v případě vodných roztoků elektrolytů. U velmi zředěných vodných roztoků při pokojových teplotách je číselná hodnota látkové koncentrace (mol dm^{-3}) prakticky rovna číselné hodnotě molality (mol kg^{-1}), neboť 1 dm^3 velmi zředěného roztoku (téměř čisté vody) má za těchto podmínek hmotnost přibližně 1 kg .

Vedle dříve uvedených jednotek se v technické praxi používá mnoho dalších koncentračních vyjádření, ze kterých uvedeme tzv. relativní sytost. S tímto pojmem se nejčastěji setkáváme při charakterizaci obsahu vody ve vzduchu či v plynech, kdy mluvíme o relativní vlhkosti.

Maximální parciální tlak (viz odd. 2.1.2) vody v plynné směsi za nízkých tlaků může dosáhnout nasyceného tlaku par vody $p_{\text{H}_2\text{O}}^s$ při dané teplotě (viz odd. 6.2.3). Např. při teplotě 25°C je tlak nasycených par vody $3,167 \text{ kPa}$ a parciální tlak vody v plynech při této teplotě může nabývat hodnot $p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kPa} \in \langle 0; 3,167 \rangle$. Při vyšších parciálních tlacích se voda z plynu začne vylučovat v kapalně formě a její obsah v parní fázi poklesne na hodnotu, která odpovídá tlaku nasycených par. Relativní vlhkost v % je potom definována vztahem

$$\phi/100\% = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^s}$$

kde $p_{\text{H}_2\text{O}} = p x_{\text{H}_2\text{O}}$ je parciální tlak vody, $x_{\text{H}_2\text{O}}$ je molární zlomek vody v plynu a $p_{\text{H}_2\text{O}}^s$ tlak nasycených par vody při dané teplotě.

Pro specifikaci obsahu vody v plynech se v některých oborech (meteorologie, plynárenství) používá ještě veličina nazývaná **rosná teplota** (přesněji teplota rosného bodu), která vyjadřuje teplotu, na kterou je nutno ochladit vzduch, aby z něho začala kondenzovat kapalná voda či vypadávat led. Při této teplotě je parciální tlak vody ve vzduchu roven tlaku nasycených par vody.

Kapitola 2

Stavové chování

Pod pojmem stavové chování rozumíme vztah mezi tlakem, teplotou, objemem systému a celkovým látkovým množstvím složek v systému. Tento vztah lze matematicky vyjádřit obecnou rovnicí

$$f(p, T, V, n) = 0 \quad (2.1)$$

nebo pomocí molárního objemu, $V_m = V/n$ (tj. všechny veličiny jsou intenzivní)

$$f(p, T, V_m) = 0 \quad (2.2)$$

Rovnice (2.1), resp. (2.2), jsou obecné tvary tzv. **stavové rovnice**. Konkrétní stavové rovnice jsou obvykle zapisovány v neanulovaném tvaru, např. stavová rovnice ideálního plynu, o které bude pojednáno níže, se obvykle zapisuje ve tvaru $pV = nRT$ místo $pV - nRT = 0$.

Stavové chování lze charakterizovat i pomocí veličin speciálně pro tento účel definovaných, které dovolují rovněž porovnat stavové chování různých systémů. Patří sem zejména koeficient izobarické teplotní roztažnosti

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.3)$$

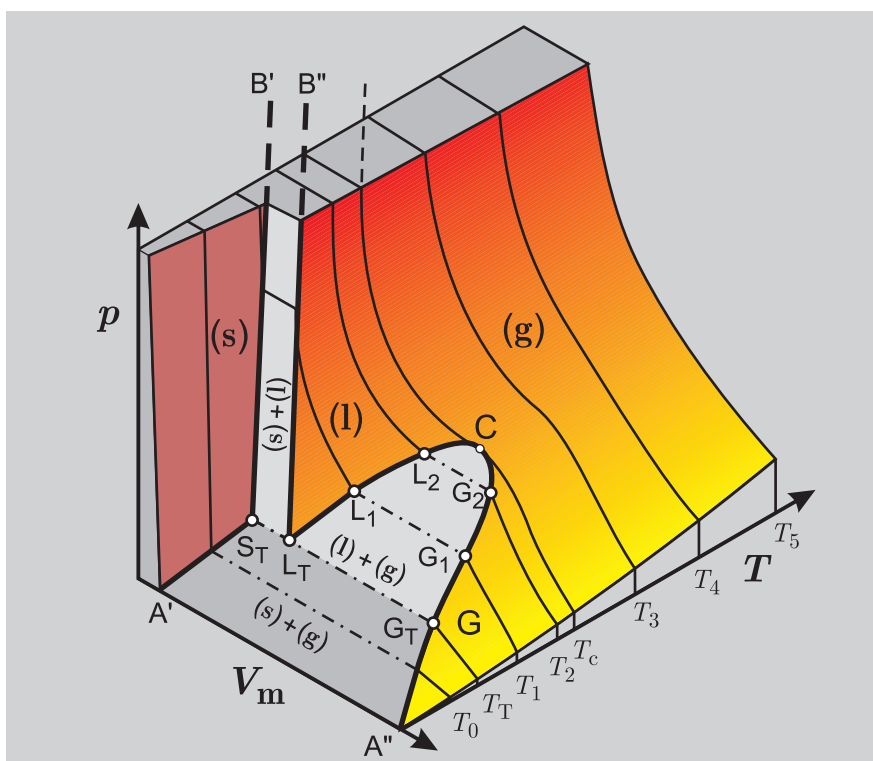
a koeficient izotermické stlačitelnosti

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.4)$$

Hodnoty těchto koeficientů vyjadřují relativní změnu objemu (po vynásobení stem v procentech) odpovídající jednotkové změně teploty (α_p) nebo jednotkové změně tlaku (κ_T). Hodnoty obou koeficientů musí být kladné, neboť ze zkušenosti plyne, že zahříváme-li systém za konstantního tlaku, pak jeho objem roste¹, $(\partial V/\partial T)_p > 0$, či stlačujeme-li systém za konstantní teploty, pak jeho objem klesá, $(\partial V/\partial p)_T < 0$. Třetí, méně často používanou veličinou, je koeficient izochorické rozpínavosti

$$\beta_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.5)$$

¹Výjimkou je např. kapalná voda, jejíž objem mezi teplotami 0 a 4 °C s rostoucí teplotou klesá.



Obr. 2.1: Závislost tlaku reálné jednosložkové soustavy na teplotě a molárním objemu. (s): oblast pevné fáze, (l): oblast kapalné fáze, (g): oblast plynné fáze, C: kritický bod, A'–S_T: křivka sublimace, A''–G_T: křivka desublimace, S_T–B': křivka tání, L_T–B'': křivka tuhnutí, L_T–C: křivka varu, G_T–C: křivka kondenzace, (s) + (l), (l) + (g), (s) + (g): oblasti koexistence fází (fázové rovnováhy), T₀ až T₅, T_T, T_c: čáry konstantní teploty (izotermy)

který udává změnu tlaku odpovídající jednotkové změně teploty při konstantním objemu (např. zahřívání uzavřené láhve zcela naplněné tekutinou). I zde je ze zkušenosti zřejmé, že jeho hodnota je kladná. Pomocí věty o derivaci implicitní funkce lze ukázat, že mezi výše uvedenými koeficienty platí vztah $\beta_V = \alpha_p / \kappa_T$.

Obecný tvar stavové rovnice, např. (2.2), lze přeformulovat do ekvivalentního tvaru, kdy je tlak vyjádřen jako funkce dvou nezávislých proměnných, teploty a molárního objemu, $p = p(T, V_m)$. Tato funkce je pro reálný systém obsahující pouze jednu složku velmi složitou plochou, jak je patrné na obr. 2.1 (obrázek je zde uveden jen pro ilustraci, podrobnější rozbor bude uveden později), takže je zřejmé, že nalezení konkrétní stavové rovnice, která by takto složitou plochu byla schopna celou popsat, je prakticky nemožné.

Z hlediska praktického využití je popis stavového chování důležitý především u plynů, méně pak pro kapaliny a tuhé látky. Stavové chování se u plynů projevuje mnohem výrazněji, tj. vlastnosti plynů jsou více závislé na teplotě a zejména na tlaku než odpovídající vlastnosti kapalin či tuhých látek. Např. kapaliny a tuhé látky byly dlouho považovány za nestlačitelné (v tom případě by platilo $\kappa_T = 0$). Historicky bylo proto nejprve studováno stavové chování plynné fáze. Kolem roku 1660 provedl Boyle první pokusy o systematické zkoumání vztahů mezi tlakem, objemem a hmotností plynů zhruba za konstantní teploty (Boyle ještě měření teploty neznal). Tyto pokusy vedly k formulaci Boyleova zákona. Ke konci 18. století začal být zkoumán i vliv teploty.

Teprve v polovině 19. století byla zformulována stavová rovnice ideálního plynu.

Ve druhé polovině 19. století došlo k přesnějšímu zkoumání vlastností plynů a byly zjišťovány systematické odchylky od stavové rovnice ideálního plynu. Tyto odchylky byly vysvětleny existencí přitažlivých a odpudivých sil mezi molekulami. Po kvalitativním přihlédnutí k těmto silám se podařilo van der Waalsovi zformulovat stavovou rovnici, která popisuje nejen chování plynů, ale i chování kapalin a hlavně pak přechod mezi kapalinou a plynem (var, kondenzace) a kritický jev (kritický bod). V první polovině 20. století lze zaznamenat nárůst počtu nově navržených stavových rovnic, zpočátku vycházejících nejčastěji z van der Waalsovy stavové rovnice, později pak i založených na teoretických základech. V současnosti lze nalézt v literatuře stovky stavových rovnic.

2.1 Ideální plyn

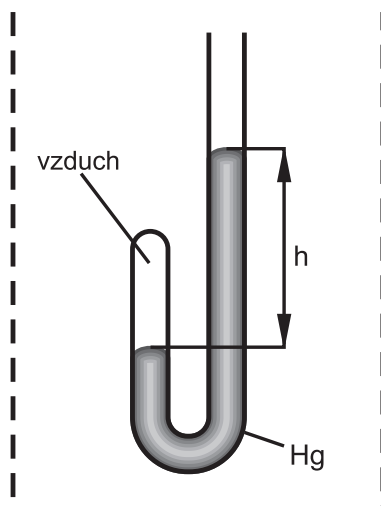
V reálných systémech (což jsou všechny, které nás obklopují, i my sami) na sebe částice těchto systémů (molekuly, atomy) vzájemně působí mezimolekulárními silami. Tyto síly lze rozdělit na síly přitažlivé (způsobují např. kondenzaci par) a síly odpudivé (nedovolují snížit objem systému pod určitou hodnotu). Soustava částic, mezi kterými **nepůsobí žádné mezimolekulární síly**, je hypotetický systém, který budeme nazývat **ideální plyn**. Jinými slovy lze ideální plyn definovat jako soustavu částic se zanedbatelným vlastním objemem, které na sebe silově nepůsobí. Ideální plyn je tedy modelem plynu, který se v přírodě nevyskytuje. Chování reálných systémů (plynů) se však může za jistých podmínek ideálnímu plynu přiblížit. Jaké to jsou podmínky, lze vyvodit poměrně snadnou úvahou. Abychom mohli zanedbat vzájemné působení částic reálného plynu, musí být tyto od sebe značně vzdáleny. Tomuto stavu odpovídá řídký plyn, tzn. plyn s malým počtem částic v objemové jednotce (vlastní objem částic je pak zanedbatelný vůči objemu systému). Poněvadž tlak je dán počtem nárazů částic na jednotkovou plochu stěny ohraničující systém, bude za tohoto stavu tlak systému malý. Čím menší bude tlak, tím lépe budou splněny podmínky definice ideálního plynu. Experimentální pozorování skutečně ukazují, že stavové chování reálných plynů se při nízkých tlacích blíží chování plynu ideálního, v limitě $p \rightarrow 0$ se reálné plyny chovají jako plyn ideální, tzn. řídí se stavovou rovnicí ideálního plynu.

2.1.1 Stavová rovnice ideálního plynu

Stavovou rovnici ideálního plynu

$$pV = nRT \quad (2.6)$$

formuloval poprvé Clapeyron r. 1834. Stavová rovnice (2.6) v sobě zahrnuje výsledky zkoumání Boylea, Gay-Lussaca a Avogadra. My se nyní s těmito výsledky krátce seznámíme a ukážeme si, jak se dá vztah (2.6) z těchto poznatků odvodit. Připomeňme, že výše uvedení badatelé zkoumali samozřejmě plyny reálné, avšak vzhledem k nízkým tlakům, při kterých svá pozorování prováděli, a malé přesnosti tehdejších měření bylo možné zobecnit jejich výsledky do jednoduchých vztahů, které vedou ke stavové rovnici ideálního plynu.



Obr. 2.2: Boyleovo měření stlačitelnosti vzduchu

Boyle poměrně primitivním způsobem – viz obr. 2.2 – proměřoval stlačitelnost plynů při pokojových teplotách a došel k závěru, že platí

$$pV = \text{konst} \quad [n, T] \quad (2.7)$$

tj. součin tlaku a objemu plynu je při konstantní teplotě a látkovém množství (to naznačují symboly v hranaté závorce) nezávislý na tlaku či objemu. Vztah (2.7) můžeme také psát ve tvaru

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad [n, T]$$

Na obr. 2.3 uvádíme součin tlaku a molárního objemu u dusíku při několika teplotách. Z obrázku je patrné, že tento součin, při přesném provedení experimentů, přece jenom na tlaku poněkud závisí. Při nízkých teplotách se tento součin s tlakem snižuje, zatímco při vysokých teplotách se naopak zvyšuje. Teplotu, při které platí

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\partial(pV)}{\partial p} = 0$$

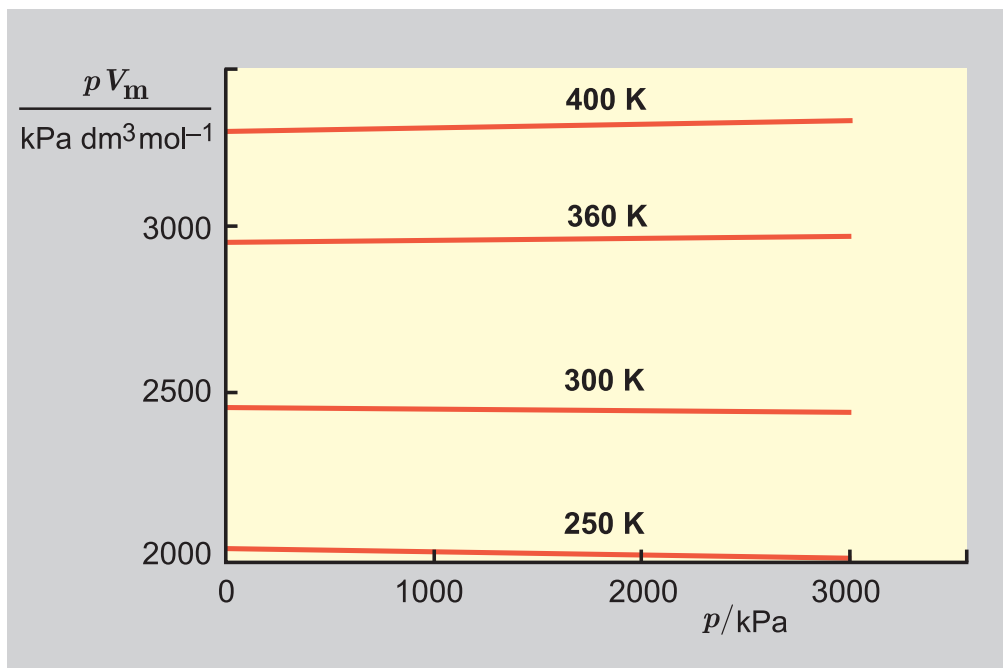
nazýváme **Boyleovou teplotou**, a ta je u dusíku rovna 326 K.

Gay-Lussac naproti tomu proměřoval závislost objemu určitého množství plynu na teplotě za konstantního tlaku. Na obr. 2.4 uvádíme novější výsledky měření molárního objemu dusíku při několika tlacích v závislosti na teplotě. Pod teplotou $-195,8^\circ\text{C}$, která odpovídá normální teplotě varu dusíku, již tento objem za tlaku 101,325 kPa nelze určit, protože plynný N_2 existuje jen za nižších tlaků než je atmosférický tlak. Z pokusů Gay-Lussaca vyplynulo (pokud nepřihlížíme k velmi nízkým teplotám, kde se začínají projevovat systematické odchylky), že objem je za konstantního tlaku lineární funkcí teploty, tj.

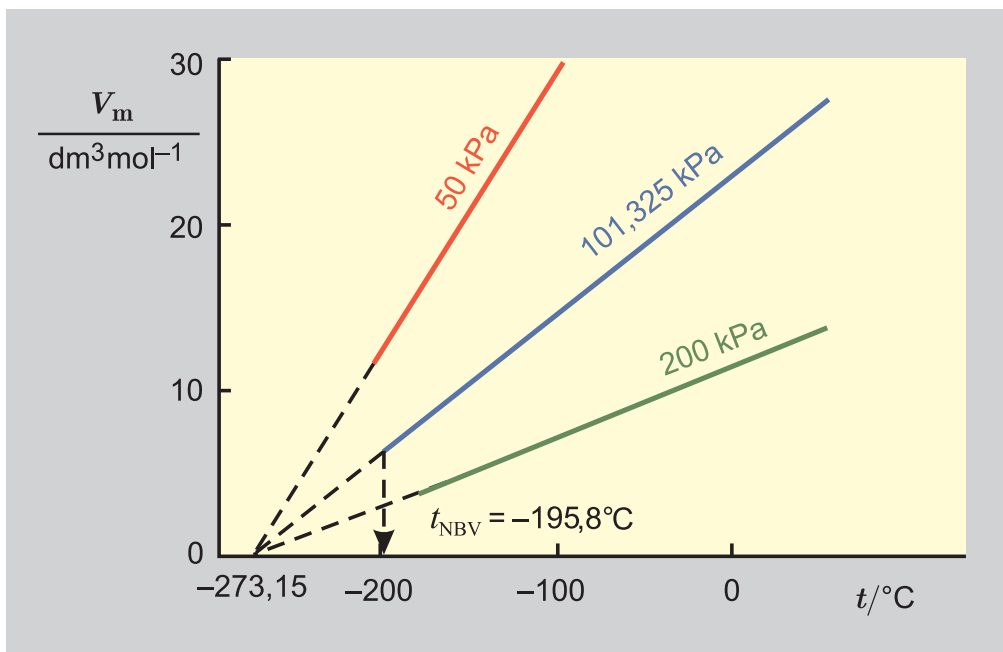
$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad [n, p]$$

kde t je teplota vyjádřená v $^\circ\text{C}$ a V_0 je objem plynu při 0°C . Jak zjistil Gay-Lussac, číselná hodnota koeficientu α je nezávislá na tlaku a byla pro různé plyny v mezích experimentálních chyb stejná. Podle současných poznatků má hodnotu

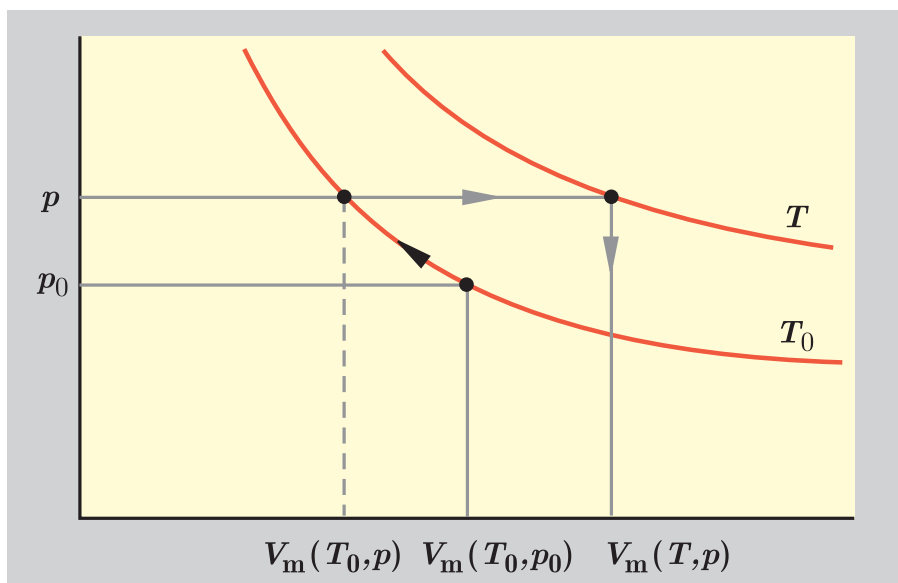
$$\alpha = 0,003\,6609 = 1/273,15 = 1/T_0$$



Obr. 2.3: Závislost pV_m na p u dusíku pro několik teplot. Při teplotách 300 až 360 K je Boyleův zákon splněn v širokém rozsahu tlaků



Obr. 2.4: Závislost molárního objemu dusíku na teplotě při různých tlacích



Obr. 2.5: K odvození stavové rovnice ideálního plynu

Pomocí této veličiny je možno poslední vztah psát ve tvaru

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15} \right) = V_0 \frac{t + 273,15}{273,15} \quad (2.8)$$

Zavedeme-li novou teplotní stupnici s teplotou

$$T = t + 273,15$$

kterou budeme nazývat **absolutní**, je možno vztah (2.8) přepsat do tvaru

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{273,15} = \text{konst} \quad [n, p] \quad (2.9)$$

Absolutní teplota se vyjadřuje v kelvinech (K), přičemž teplotní rozdíl 1 K je zcela shodný s 1 °C.

Na základě rozsáhlých měření bylo zjištěno, že 1 mol ideálního plynu zaujímá za teploty 0 °C (tj. $T_0 = 273,15$ K) a atmosférického tlaku $p_0 = 101,325$ kPa (tyto podmínky se často nazývají **normální**) objem rovný $V_m(T_0, p_0) = 22,414$ dm³. Pomocí Boyleova a Gay-Lussacova zákona můžeme snadno určit molární objem plynu při libovolné teplotě T a tlaku p . Tuto hodnotu určíme tak, že při teplotě T_0 z Boyleova vztahu vypočteme objem $V_m(T_0, p)$ – viz obr. 2.5, který představuje objem jednoho molu plynu při teplotě T_0 a hledaném tlaku p ,

$$V_m(T_0, p) = \frac{p_0}{p} V_m(T_0, p_0)$$

Za tlaku p převedeme plyn z teploty T_0 na teplotu T pomocí Gay-Lussacova zákona (2.9) a získáme vztah

$$V_m(T, p) = \frac{T}{T_0} V_m(T_0, p) = \frac{T}{p} \frac{p_0 V_m(T_0, p_0)}{T_0}$$

Tabulka 2.1: Hodnoty plynové konstanty R

teplota	látkové množství	tlak	objem	R
K	mol	Pa	m ³	8,314 472
K	mol	kPa	dm ³	8,314 472
K	mol	MPa	cm ³	8,314 472
K	mol	MPa	dm ³	$8,314\,472 \cdot 10^{-3}$
K	kmol	Pa	m ³	$8,314\,472 \cdot 10^3$
K	mol	atm	dm ³	82,0575
K	mol	Torr	cm ³	62 363,7

který přepíšeme do jednoho ze tvarů stavové rovnice ideálního plynu

$$pV_m = RT \quad (2.10)$$

Dosadíme-li do tohoto vztahu za molární objem definiční výraz $V_m = V/n$, pak po úpravě získáme stavovou rovnici ideálního plynu ve tvaru (2.6). Konstanta $R = p_0 V_m(T_0, p_0)/T_0$ je tzv. **plynová konstanta**², která má v SI soustavě hodnotu

$$R = \frac{101,325 \cdot 10^3 \cdot 22,413\,995 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,314\,472 \frac{\text{Pa m}^3}{\text{mol K}} = 8,314\,472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (2.11)$$

Číselná hodnota plynové konstanty závisí na jednotkách použitých pro tlak, objem, teplotu a látkové množství. Nejběžnější hodnoty plynové konstanty uvádíme v tabulce 2.1.

Vyjádříme-li ze stavové rovnice ideálního plynu ve tvaru (2.10) explicitně tlak, získáme funkci dvou nezávisle proměnných, teploty a molárního objemu,

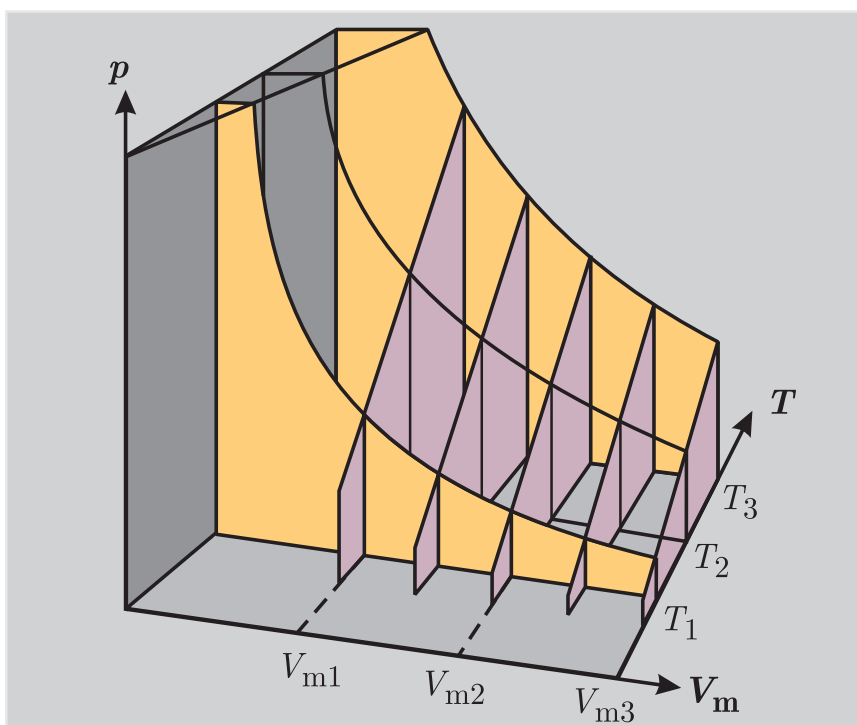
$$p = \frac{RT}{V_m}$$

zobrazenou na obrázku 2.6.

Porovnáme-li tento obrázek se složitou plochou pro reálný systém (obr. 2.1), je zřejmé, že stavová rovnice ideálního plynu je pro reálné systémy použitelnou aproximací pouze v oblasti plynu při nízkém tlaku (velký molární objem). Např. za tlaku $p = 100 \text{ kPa}$ a při normální teplotě varu látky mohou být hodnoty vypočteného objemu zatíženy chybou až 5%. Největší rozsah platnosti má stavová rovnice ideálního plynu při teplotách v okolí Boyleovy teploty. V ostatních oblastech vede stavová rovnice ideálního plynu k popisu značně odporujícímu realitě. Ideální plyn nelze například zkapalnit či převést do pevného skupenství, naopak nekonečným tlakem jej lze stlačit na nulový objem.

V prostorovém zobrazení p – V – T závislosti na obr. 2.6 můžeme vést řezy pro konstantní teploty (T_1, T_2, T_3). Vzniklé čáry nazývané izotermy budou geometricky rovnosé hyperboly ($p = k/V_m$, $k = RT$) a lze je zobrazit v dvourozměrném grafu (p – V_m

²Též univerzální nebo molární plynová konstanta.



Obr. 2.6: Závislost tlaku ideálního plynu na teplotě a molárním objemu

diagram), jak je ukázáno na obr. 2.7. V některých případech je vhodnější místo molárního objemu používat hustotu látkového množství, $\rho_m = 1/V_m$. Pak $p = \rho_m \mathbf{R}T$ a geometrickým zobrazením izoterem jsou polopřímky (obr. 2.7, p - ρ_m diagram).

Podobně lze vést plochu na obr. 2.6 řezy pro konstantní molární objemy a vzniklé čáry, izochory ($p = kT$, $k = \mathbf{R}/V_m$), jsou rovněž polopřímkami (obr. 2.7, p - T diagram).

Pro koeficienty definované v úvodu kapitoly lze snadno (zkuste sami) odvodit

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{p} \quad \beta_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\mathbf{R}}{V_m} = \frac{p}{T}$$

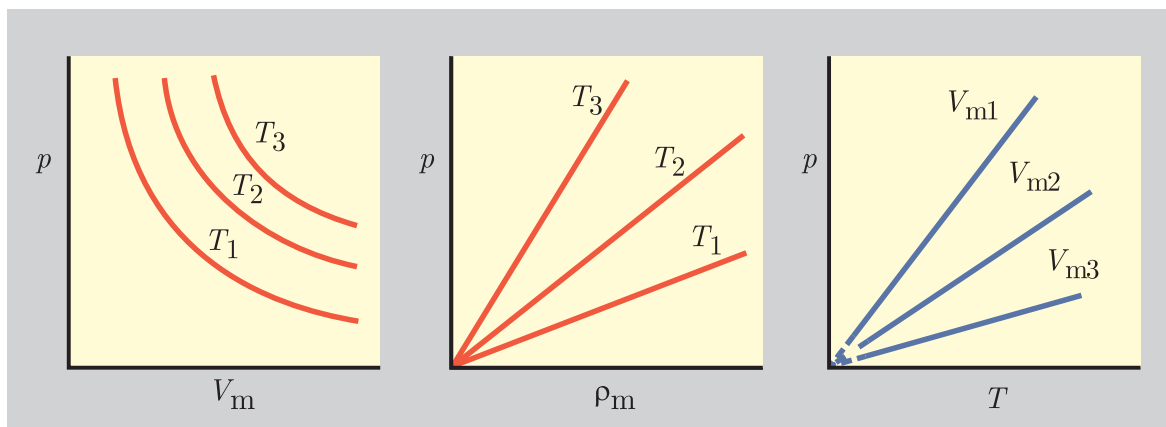
2.1.2 Stavové chování směsi ideálních plynů

Doposud jsme ve stavové rovnici ideálního plynu (2.6), příp. (2.10) s $V_m = V/n$, považovali n za celkový počet molů (látkové množství) v systému bez ohledu na to, zda jde o čistou látku (jednosložkový systém) nebo je přítomno složek více. V případě vícesložkového ideálního plynu platí stavová rovnice (2.6), kde celkové látkové množství je součtem látkových množství jednotlivých složek, tj. pro k -složkovou směs platí

$$n = \sum_{i=1}^k n_i$$

Pro tlak směsi pak lze psát

$$p = n \frac{\mathbf{R}T}{V} = \left(\sum_{i=1}^k n_i \right) \frac{\mathbf{R}T}{V} = \sum_{i=1}^k \left(n_i \frac{\mathbf{R}T}{V} \right) \quad (2.12)$$



Obr. 2.7: p - V_m a p - ρ_m diagramy ideálního plynu se třemi izotermami ($T_1 < T_2 < T_3$) a p - T diagram se třemi izochorami ($V_{m1} < V_{m2} < V_{m3}$)

Každý člen součtu na pravé straně rovnice (2.12) je tlak n_i molů složky i při teplotě T a objemu V směsi, který nazýváme **parciální tlak** složky. Parciální tlak $p_i = n_i \mathbf{R}T/V$ je tedy tlak, který by vykazovala složka i , kdyby byla při teplotě T v objemu směsi V sama. Celkový tlak směsi je dán součtem parciálních tlaků všech složek

$$p = \sum_{i=1}^k p_i \quad (2.13)$$

Vztah (2.13) je matematickým vyjádřením **Daltonova zákona**. Ve směsi ideálních plynů je podíl parciálního tlaku i -té složky a celkového tlaku směsi roven molárnímu zlomku složky i

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i \mathbf{R}T/V}{n \mathbf{R}T/V} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (2.14)$$

a tedy

$$p_i = x_i p \quad (2.15)$$

Pro objem směsi ideálních plynů lze psát

$$V = n \frac{\mathbf{R}T}{p} = \left(\sum_{i=1}^k n_i \right) \frac{\mathbf{R}T}{p} = \sum_{i=1}^k \left(n_i \frac{\mathbf{R}T}{p} \right) \quad (2.16)$$

Každý člen součtu na pravé straně rovnice (2.16) je objem n_i molů složky i při teplotě T a tlaku p směsi, který nazýváme **parciální objem** složky. Celkový objem směsi je tedy dán součtem parciálních objemů $V_i = n_i \mathbf{R}T/p$ všech složek

$$V = \sum_{i=1}^k V_i \quad (2.17)$$

Vztah (2.17) je matematickým vyjádřením **Amagatova zákona**. Za povšimnutí stojí, že v případě směsi ideálních plynů jsou parciální molární objemy³ všech složek směsi $V_{mi} = V_i/n_i = \mathbf{R}T/p$ stejné jako molární objem směsi $V_m = V/n = \mathbf{R}T/p$.

³Parciální molární objem je speciálním případem tzv. parciálních molárních veličin, které budou probírány v odd. 5.3.

Analogicky se vztahy (2.14) a (2.15) lze pro parciální objem složky i psát

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i \mathbf{R}T/p}{n \mathbf{R}T/p} = x_i \quad (2.18)$$

a tedy

$$V_i = x_i V$$

Vztah (2.18) poskytuje užitečnou informaci, že v případě směsi ideálních plynů je objemový zlomek i -té složky $\phi_i = V_i/V$ stejný jako zlomek molární.

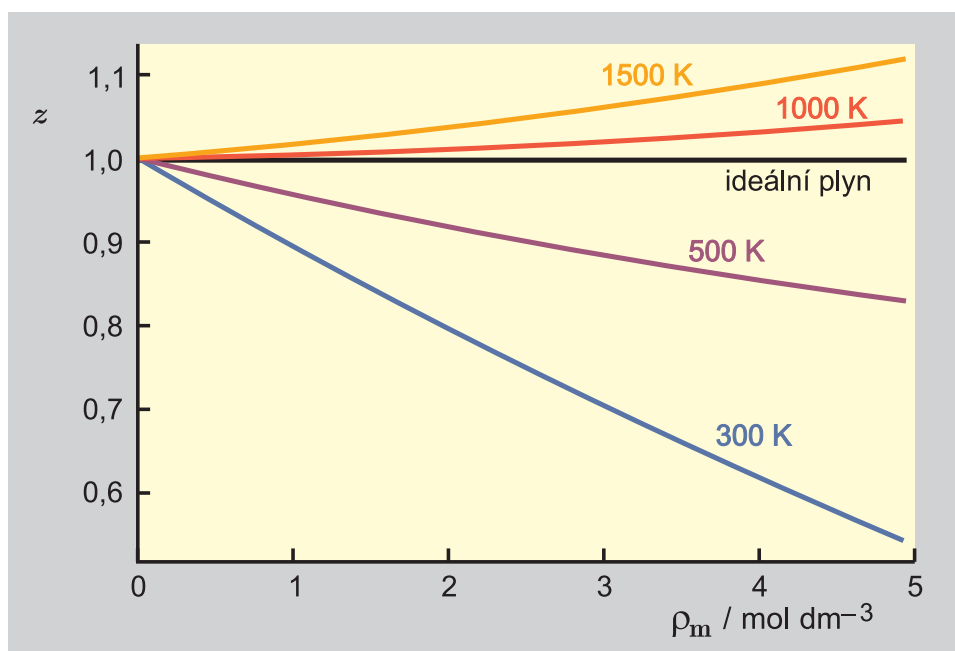
Daltonův zákon (2.13) a Amagatův zákon (2.17) zde byly odvozeny ze stavové rovnice ideálního plynu. Tyto vztahy však mají obecnější platnost, a to i pro směsi reálných plynů a dokonce kapalin. Jejich použití pro reálné směsi bude ukázáno v pokročilém kurzu fyzikální chemie.

2.2 Reálný plyn

2.2.1 Van der Waalsova stavová rovnice

V této kapitole se velmi stručnou formou seznámíme s nejjednodušší a historicky jednou z prvních stavových rovnic reálného plynu. Jak již bylo výše uvedeno, reálné plyny se liší od plynu ideálního tím, že jejich molekuly na sebe působí mezimolekulárními silami, a to silami přitažlivými, působícími na větší vzdálenosti, a silami odpuzivými, které působí na kratší vzdálenosti (molekuly se odpuzují, pokud se vzájemně přiblíží na tak malou vzdálenost, kdy se již „dotýkají“ jejich elektronové obaly). Prvním, komu se podařilo vliv těchto sil na stavové chování vystihnout kvalitativně a do značné míry i kvantitativně, byl ve druhé polovině 19. století van der Waals. Vyšel ze stavové rovnice ideálního plynu, do které zavedl dvě korekce. První z nich je vystižení vlivu odpuzivých sil pomocí vlastního objemu molekul. Prostor příslušející jednomu molu plynu je zmenšen o tzv. vyloučený objem b , který je úměrný vlastnímu objemu molekul (např. pro tuhé kulové molekuly je to přesně čtyřnásobek vlastního objemu molekul). Dostupný (volný) objem v prostoru, který zaujímá jeden mol plynu, je pak $V_m - b$. Druhou korekci je vystižení vlivu přitažlivých sil a týká se tlaku. Tlak je vyvolán nárazy molekul na stěny systému. V důsledku přitažlivých sil je tlak, který naměříme na stěně systému, nižší než v případě ideálního plynu, neboť molekuly u stěny jsou vtahovány molekulami uvnitř systému prostřednictvím přitažlivých sil směrem od stěny do systému a hybnost předaná stěně systému (tj. našemu tlakovému měřidlu) je menší. Podrobnější úvahou dospěl van der Waals ke vztahu, v němž je tlaková korekce nepřímo úměrná druhé mocnině molárního objemu $\Delta p = a/V_m^2$, kde a je konstanta představující vliv přitažlivých sil. Zahrneme-li tyto dvě korekce do stavové rovnice ideálního plynu, získáme van der Waalsovu stavovou rovnici

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = \mathbf{R}T \quad (2.19)$$



Obr. 2.8: Závislost kompresibilitního faktoru oxidu uhličitého na hustotě látkového množství, $\rho_m = 1/V_m$, pro čtyři teploty. Vypočteno podle rov. (2.21) s $a = 0,365\,281\,\text{Pa m}^6\,\text{mol}^{-2}$ a $b = 4,279\,84 \cdot 10^{-5}\,\text{m}^3\,\text{mol}^{-1}$

Dosadíme-li do rovnice (2.19) za molární objem $V_m = V/n$, pak po úpravě získáme van der Waalsovou rovnici ve tvaru

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \text{příp.} \quad p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (2.20)$$

Konstanty a a b reprezentují vliv mezimolekulárních sil, a protože tyto síly závisejí na struktuře molekul (velikost, tvar, elektronová struktura), jsou tyto konstanty charakteristické pro každou látku.

Podívejme se nyní blíže na to, jak van der Waalsova stavová rovnice popisuje stavové chování reálného plynu. Nejprve definujme novou veličinu, tzv. **kompresibilitní faktor**

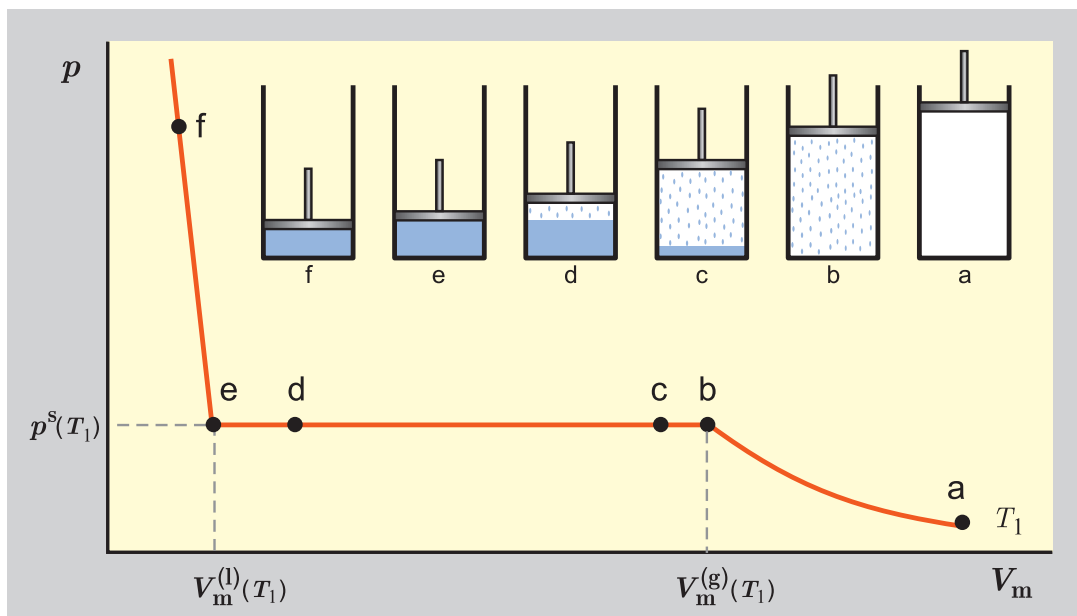
$$z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

Je zřejmé, že pro ideální plyn platí za všech podmínek $z = 1$. Kompresibilitní faktor je tedy užitečnou veličinou pro posouzení velikosti odchylek v chování reálného plynu od chování plynu ideálního. Z van der Waalsovy stavové rovnice (2.19) plyne pro kompresibilitní faktor

$$z = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m} = \frac{1}{1 - b\rho_m} - \frac{a\rho_m}{RT} \quad (2.21)$$

Vztah (2.21) splňuje limitní podmínku pro nízké tlaky (malé hustoty, velké molární objemy)

$$\lim_{V_m \rightarrow \infty} z = \lim_{\rho_m \rightarrow 0} z = 1$$



Obr. 2.9: Izotermické stlačování ve válci s pohyblivým pístem

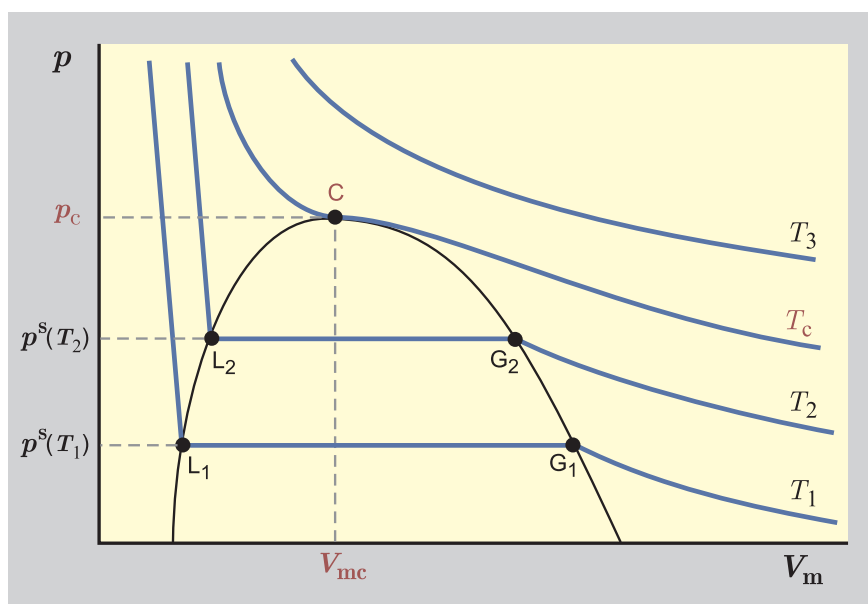
tzn. pro nízké tlaky se blíží stavové rovnici ideálního plynu. Povšimněme si rovněž, že pro ideální plyn, tj. plyn bez mezimolekulárních interakcí ($a = 0$, $b = 0$), plyne z rovnice (2.21) $z = 1$. Průběhy závislosti kompresibilitního faktoru oxidu uhličitého na hustotě látkového množství získané z rovnice (2.21) pro několik teplot uvádí obr. 2.8. Pro porovnání je vynesena i „závislost“ pro ideální plyn ($z = 1$). Je zřejmé, že odchylky od ideálního plynu nabývají značných hodnot. Teplota 1000 K se jeví jako teplota v blízkosti Boyleovy teploty, neboť kompresibilitní faktor je zde roven jedné i pro vyšší hustoty (tj. vyšší tlaky). S klesající hustotou (klesající tlak) se všechny závislosti blíží hodnotě pro ideální plyn ($z = 1$).

Van der Waalsova rovnice je schopna popsat i stavové chování kapaliny včetně přechodu mezi kapalinou a plynem, tj. čáry varu kapaliny a kondenzace plynu, a kritický bod (viz obr. 2.1 a následující oddíl). Vzhledem k jednoduchosti rovnice je však popis spíše kvalitativní. Jak ale bylo ukázáno, lze i takto jednoduchým zavedením vlivu mezimolekulárních sil do stavové rovnice ideálního plynu dosáhnout popisu stavového chování mnohem bližšího realitě. Význam van der Waalsovy stavové rovnice je dnes spíše historický, nicméně řada přesnějších stavových rovnic používaných v praxi ze stavové rovnice van der Waalsovy vychází.

2.2.2 Kondenzace plynů a kritický bod

Zatím jsme se zabývali chováním látek v plynném stavu, tj. chováním látek při relativně vysokých teplotách, eventuálně nízkých tlacích. Při nižších teplotách dochází za vyšších tlaků ke kondenzaci plynů, což je jev, který stavová rovnice ideálního plynu nedokáže popsat. Abychom si tento fenomén přiblížili, uvažujme následující pokus.

Válec s pohyblivým pístem (obr. 2.9) naplníme jedním molem plynu při určité (nepříliš vysoké) teplotě T_1 (počáteční stav **a** na obr. 2.9) a tlakem na píst budeme pomalu



Obr. 2.10: Opakování pokusu z obr. 2.9 při několika teplotách

při konstantní teplotě zmenšovat objem, tzn. provedeme izotermickou kompresi našeho systému. Současně budeme měřit tlak uvnitř válce a zaznamenávat pro každý objem systému jeho hodnotu do grafu $p = f(V_m)$.

Vyjdeme-li z počátečního stavu **a** a budeme zmenšovat objem, zaznamenáme zvyšování tlaku. Při dosažení určitého tlaku ($p^s(T_1)$, stav **b**) zpozorujeme, že se ve válci vytvořily první drobné kapičky kapalně fáze. Tento stav nazýváme stav **nasycené páry** (tzn. páry, která právě začíná kondenzovat a je v rovnováze s kapalnou fází). Objem našeho systému je v tomto stavu roven molárnímu objemu nasycené páry, $V_m^{(g)}$ (ve válci máme 1 mol látky). Při dalším snižování objemu tlak neroste, zůstává roven tlaku $p^s(T_1)$, který nazýváme **tlak nasycených par** (dříve též tenze par) při teplotě T_1 . Kapalně fáze přibývá a ubývá parní (plynné) fáze (stavy **c** a **d**). Při dalším snížení objemu (stav **e**) právě zmizí parní fáze. Tomuto stavu říkáme stav **nasycené kapaliny** (tzn. kapaliny, která právě začíná vřít a je v rovnováze s parní fází). Objem našeho systému je v tomto stavu roven molárnímu objemu nasycené kapaliny, $V_m^{(l)}$. Při dalším snižování objemu (část mezi stavy **e** a **f**) stlačujeme kapalnou fázi, tlak roste, nárůst tlaku je však mnohem větší než v případě stlačování parní fáze (část mezi stavy **a** a **b**), neboť kapaliny jsou mnohem méně stlačitelné než plynná fáze (protože objem kapalin málo závisí na tlaku, je absolutní hodnota derivace $(\partial V/\partial p)_T$ malá, a tedy absolutní hodnota $(\partial p/\partial V)_T$ je velká).

Izoterma, kterou jsme naším pokusem získali, se tedy skládá ze tří částí: oblast parní (plynné) fáze (**a** až **b**), oblast dvoufázová (**b** až **e**) a oblast kapalně fáze (**e** až **f**). Objem systému v dvoufázové oblasti (vzhledem k tomu, že jsme systém naplnili jedním molem látky, je to současně molární objem systému bez ohledu na to, jak je látka rozdělena mezi jednotlivé fáze) je dán součtem objemů obou rovnovážných fází $V_m = n^{(g)}V_m^{(g)} + n^{(l)}V_m^{(l)}$, přičemž platí $n^{(g)} + n^{(l)} = 1$. Molární objemy nasycených fází $V_m^{(g)}$ a $V_m^{(l)}$ jsou při tlaku nasycených par $p^s(T_1)$ a teplotě T_1 konstantní a hodnota molárního objemu systému V_m je dána poměrem mezi množstvím parní a kapalně fáze

$(n^{(g)} \text{ a } n^{(l)})$.

Provedeme-li stejný pokus při vyšší teplotě T_2 ($T_2 > T_1$), získáme podobnou závislost (viz obr. 2.10), avšak stavy odpovídající nasycené páře (G) a nasycené kapalině (L) se k sobě přiblíží a kondenzace páry bude probíhat při vyšším tlaku nasycených par ($p^s(T_2)$). Lze nalézt teplotu, při níž náš pokus dopadne tak, že oba stavy (G a L) splynou v jeden bod označený na obr. 2.10 písmenem C. Tento bod se nazývá **kritický bod** a je charakterizován kritickou teplotou T_c , kritickým tlakem p_c a kritickým molárním objemem V_{mc} dané látky. Z obr. 2.10 je dále zřejmé, že jestliže provedeme náš pokus při teplotě T_3 vyšší než je teplota kritická ($T_3 > T_c$), ke kondenzaci plynu nedojde ani při sebevětším tlaku. Před objevem kritického jevu vedla tato skutečnost k tomu, že některé plyny se nedařilo zkapalnit a byly nazývány **permanентními plyny**. Byly to látky s nízkou kritickou teplotou (jednoduché plyny jako je vodík, dusík, kyslík, argon) a pokusy o jejich zkapalnění nebyly prováděny při dostatečně nízkých teplotách.

Spojnice bodů G_1 , G_2 a C v obr. 2.10 reprezentuje tedy nasycenou páru, spojnice bodů L_1 , L_2 a C nasycenou kapalinu. Porovnáme-li obr. 2.1 s obr. 2.10 je zřejmé, že obr. 2.10 je průmětem části třírozměrného grafu z obr. 2.1 do plochy p, V_m . Prostorová křivka L_1, L_2, C, G_2, G_1 z obrázku 2.1 je tatáž křivka z obr. 2.10, podobně jako izotermy T_1, T_2, T_c a T_3 .

Kapitola 3

Základy termodynamiky I

Termodynamika je vědní obor, jenž je vybudován na několika postulátech (axiomech). Ty jsou vyjádřením našich obecných empirických a experimentálních zkušeností, a proto jsou považovány za nezpochybnitelné. S jedním z nich, postulátem o existenci termodynamické rovnováhy, jste se již seznámili v první kapitole těchto skript, kde byly rovněž probrány některé důležité základní termodynamické pojmy.

V této kapitole nejprve stručně zmíníme nultou větu¹ termodynamickou. Hlavní část kapitoly bude věnována první větě termodynamické a jejím aplikacím. Další dva postuláty, druhá a třetí věta termodynamická, budou probírány v kap. 4.

Věnujte prosím této a následující kapitole zvýšenou pozornost. Vyplatí se vám to. Termodynamika je nejen krásná, ale také tvoří pilíř řady aplikací, zejména teorií směsí (kap. 5), fázových rovnováh (kap. 6), chemických rovnováh (kap. 7) a některých partií elektrochemie (kap. 8).

3.1 Nultá věta termodynamická

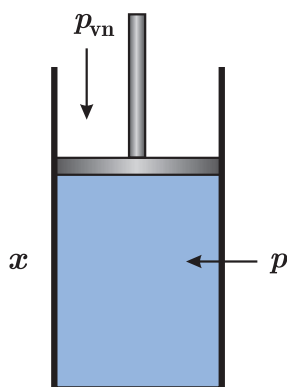
Nultá věta postuluje existenci teploty jako termodynamické veličiny. Jsou-li dva systémy v tepelné rovnováze, tj. při kontaktu nedochází k tepelnému toku z jednoho systému do druhého, mají oba systémy stejnou teplotu. Dále se postuluje tranzitivní (přenositelná) vlastnost teploty: má-li systém A stejnou teplotu jako systém B a systém B jako systém C , pak také systém A má stejnou teplotu jako systém C . Chceme-li se přesvědčit, že dva systémy mají stejnou teplotu, nemusíme je k sobě přikládat, ale stačí použít teploměr (správně by se mělo říkat teplotoměr), který hraje roli systému B .

3.2 Práce a teplo

Práce a teplo jsou dvě různé formy přenosu energie mezi systémem a okolím. Nejprve se budeme v tomto oddíle zabývat prací.

Ve fyzice jste se seznámili s pojmem práce. V mechanice je definována jako energie potřebná na přemístění tělesa z jedné polohy do druhé po zvolené dráze. Existuje více

¹Termín *termodynamická věta*, angl. *law of thermodynamics*, vznikl historicky; rozumí se tím postulát – nedokazatelné tvrzení, jemuž všichni věříme (např. v euklidovské geometrii tvrzení, že dvě rovnoběžky se neprotínají).



Obr. 3.1: Válec s pohyblivým pístem; p_{vn} je vnější tlak, p je tlak uvnitř systému

forem práce jako transportu energie mezi systémem a jeho okolím. Později se seznámíte s prací elektrickou a povrchovou. V této a následující kapitole se budete setkávat většinou s prací objemovou.

3.2.1 Objemová práce

Objemová práce je práce spojená se změnou objemu z hodnoty V_1 na hodnotu V_2 prostřednictvím vnějšího tlaku. Odvoďme pro ni vztah. Uvažujme válec s pístem pohybujícím se bez tření, viz obr. 3.1. Ve středoškolské fyzice jsme se učili, že mechanická práce je součin síly působící na těleso a vykonané dráhy. Přesněji práce W je

$$W = - \int_{x_1}^{x_2} F_{\text{vn}} dx$$

kde symbolem F_{vn} značíme vnější sílu. Tlak je síla, působící na jednotku plochy A , $p_{\text{vn}} = F_{\text{vn}}/A$ a $dx = dV/A$, kde V je objem systému. Potom pro objemovou práci W_{obj} platí

$$W_{\text{obj}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{vn}} dV \quad (3.1)$$

kde p_{vn} je vnější tlak, V_1 je počáteční a V_2 konečný objem. V dalším textu budeme pro jednoduchost vynechávat u objemové práce index obj . Indexem zvýrazníme jen případy, kdy budeme uvažovat práci jinou než objemovou.

Znaménko minus před integrálem v (3.1) souvisí s konvencí, že symbol W značí práci *dodanou* do systému, jak je zavedeno v odd. 1.1. Jestliže bude systém působením vnějšího tlaku stlačen, tj. $V_2 < V_1$, bude podle vztahu (3.1) $W > 0$; tedy energie bude (ve formě práce) do systému dodána. Při expanzi, tj. $V_2 > V_1$, bude $W < 0$; systém bude odevzdávat energii do okolí.

3.2.2 Vratná a nevratná objemová práce

Označme symbolem p tlak uvnitř systému, viz obr. 3.1. Jestliže $p_{\text{vn}} > p$, bude docházet ke kompresi plynu, v opačném případě k jeho expanzi. Hraničním případem je

$$p = p_{\text{vn}}$$

Bude-li vnější tlak nepatrně větší než tlak systému, bude probíhat velmi, velmi pomalá komprese; v opačném případě velmi, velmi pomalá expanze. V těchto případech hovoříme o **vratné práci**. Není-li tomu tak, hovoříme o **nevratné práci**.

Vratná a nevratná práce je speciálním případem vratného a nevratného termodynamického děje. Připomínáme, že vratný děj je takový, při kterém libovolně malá změna vnějších podmínek (zde vnějšího tlaku, případně teploty) vede ke změně směru děje (zde expanze $\rightleftharpoons$ komprese).

Uvažování vratného děje má pro výpočet objemové práce tu výhodu, že obě veličiny za integrálem ve vztahu (3.1) se vztahují k systému a integraci můžeme relativně snadno provést, protože tlak systému $p = p(T, V)$ je dán stavovou rovnicí. Pro vratnou práci tedy místo vztahu (3.1) platí

$$W_{\text{vrat}} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

Často budeme v dalším textu používat diferenciální vztah

$$dW_{\text{vrat}} = -p \, dV$$

Pokud nebude hrozit nebezpečí nedorozumění, budeme index $_{\text{vrat}}$ vynechávat.

Zde se poprvé setkáváte se symboly d a $\dot{d}$. Velmi zhruba oba znamenají infinitezimálně malé změny. Symbol dz značí úplný (totální, exaktní) diferenciál, $\dot{d}z$ neúplný diferenciál. Integrál úplného diferenciálu z počátečního do koncového stavu (uvažujte, že z je funkcí dalších proměnných, např. teploty a objemu) *nezávisí na cestě*. Integrál neúplného diferenciálu *závisí na cestě*. Podrobnější výklad je v odd. 4.3.5.

3.2.3 Výpočet objemové práce v některých jednoduchých případech

Uvedme několik příkladů výpočtu objemové práce.

Práce proti konstantnímu vnějšímu tlaku

Koná-li systém práci proti stálému vnějšímu tlaku, pak zřejmě platí

$$W = -p_{\text{vn}}(V_2 - V_1) \quad [p_{\text{vn}}]$$

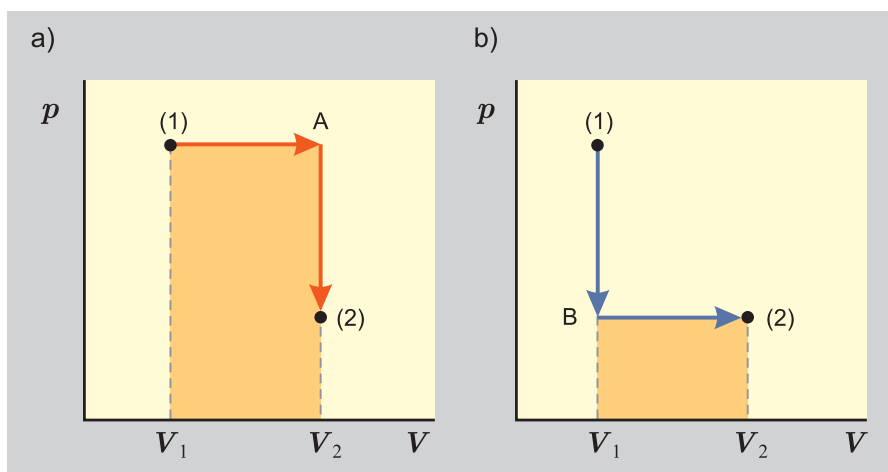
Při expanzi systému do vakua (tj. $p_{\text{vn}} = 0$) je práce nulová.

Izobarický vratný děj

Při izobarickém vratném ději platí stejný vztah, kde $p_{\text{vn}} = p = \text{konst.}$

Izochorický děj

Při izochorickém ději (vratném i nevratném) je objemová práce vždy nulová. Dokažte sami!



Obr. 3.2: Závislost objemové práce na cestě

Izotermický vratný děj

Uvažujme *ideální plyn*, který izotermicky a vratně přechází z objemu V_1 na objem V_2 . Ze vztahů (3.1) a $p_{\text{vn}} = p = n\mathbf{R}T/V$ plyne

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n\mathbf{R}T}{V} dV = -n\mathbf{R}T \ln \frac{V_2}{V_1} = n\mathbf{R}T \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [T, n] \quad (3.2)$$

Nechť náplň systému je plyn, jehož stavové chování se řídí *van der Waalsovou stavovou rovnicí* (2.20)

$$p = \frac{n\mathbf{R}T}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

Pro práci při izotermickém vratném ději pak platí (integrujte sami; přesvědčíte se, zda jste nezapomněli integrovat)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -n\mathbf{R}T \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} - n^2a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad [T, n] \quad (3.3)$$

3.2.4 Závislost práce na cestě

Počítejme objemovou práci plynu při přechodu z počátečního stavu (1) daného hodnotami p_1 a V_1 do konečného stavu (2) daného hodnotami p_2 a V_2 , viz obr. 3.2. Uvažujme dvě cesty z (1) do (2). První cesta, obr. 3.2a, vede přes bod A; je to izobarická expanze z V_1 na V_2 , následovaná izochorickým přechodem z A do (2). Práce je

$$W = -p_1(V_2 - V_1) + 0$$

Druhá cesta vede přes bod B, viz obr. 3.2b. Práce je

$$W = 0 - p_2(V_2 - V_1)$$

Je zřejmé, že práce jsou různé, což jednak plyne z porovnání rovnic, jednak je vizualizováno vyznačenými plochami na obrázku (připomeňme si, že určitý integrál má geometrický význam plochy).

Velikost práce tedy závisí jak na počátečním a konečném stavu, tak na cestě oba stavy spojující.

3.2.5 Teplo

Teplo je vedle práce další forma přenosu energie mezi systémem a okolím. K přenosu dochází jen při existenci teplotního rozdílu mezi systémem a okolím. Teplo – právě tak jako práce – závisí v obecném případě nejen na počátečním a konečném stavu, ale též na cestě oba stavy spojující. Nemá tedy totální diferenciál, infinitezimální změnu značíme proto symbolem δQ . Platí u něj stejná znaménková konvence jako u práce, viz odd. 1.1 a 3.2.1. Teplo předávané systémem do okolí má zápornou hodnotu a teplo přijaté z okolí do systému je kladné.

3.3 Formulace I. věty termodynamické

3.3.1 Vnitřní energie

Tu část energie systému, která závisí na vnitřním stavu systému, tj. na teplotě, objemu, složení a fázi, nazýváme **vnitřní energií** a značíme ji symbolem U . Do hodnoty vnitřní energie tedy není zahrnuta kinetická a potenciální energie systému jako celku, který se pohybuje v určitém prostoru. Symbolem ΔU budeme značit rozdíl $U_2 - U_1$, kde index 2 značí konečný a index 1 počáteční stav systému. Pokud nebude řečeno jinak, budeme v této kapitole vždy pod pojmem systém rozumět *uzavřený systém*, systém nevyměňující hmotu s okolím.

Vnitřní energie je stavovou funkcí, tj. její hodnota záleží pouze na daném stavu systému a nikoliv na historii jeho vzniku, neboli na cestě z počátečního do konečného stavu. Jinými slovy vnitřní energie je funkcí stavových proměnných, které charakterizují termodynamický stav systému. Stav jednosložkového systému je z termodynamického hlediska určen látkovým množstvím uvažované látky n , teplotou T a objemem V ,

$$U = U(T, V, n) \quad (3.4)$$

Vnitřní energie je extenzivní veličinou. Proto platí

$$U = n U_m(T, V_m)$$

kde U_m je **molární vnitřní energie**, vnitřní energie jednoho molu látky. V případě směsi je molární vnitřní energie ještě funkcí složení směsi

$$U = n U_m(T, V_m, x_1, x_2, \dots) \quad (3.5)$$

kde $x_1, x_2, \dots$ jsou molární zlomky charakterizující složení směsi.

3.3.2 Matematická formulace I. věty termodynamické

První věta termodynamická postuluje existenci stavové funkce **vnitřní energie** a její vazbu k teplotě a práci, které systém s okolím vymění během uvažovaného děje. Matematická formulace I. věty se pro uzavřený systém zapisuje v diferenciálním tvaru

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W} \quad (3.6)$$

V případě objemové práce platí $\mathrm{d}W = -p_{\text{vn}}\mathrm{d}V$. Je-li práce vratná, platí

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - p \mathrm{d}V$$

Odtud můžeme odvodit (zkuste sami) důležitý vztah

$$\Delta U = Q \quad [V] \quad (3.7)$$

který říká, že změna vnitřní energie je rovna teplu dodanému do systému při izochorickém ději, nekona-li se ani jiná práce než objemová (objemová se nekona, protože $V = \text{konst}$).

Integrovaným tvarem rovnice (3.6) je

$$\boxed{\Delta U = Q + W} \quad (3.8)$$

Vztah (3.8) říká, že změna vnitřní energie uzavřeného systému je rovna součtu energií, které prošly hranicí systému ve formě tepla nebo práce.

Důležitá je matematická interpretace I. věty. Zatímco teplo a práce vyměněné mezi systémem a okolím při přechodu systému ze stavu A do stavu B závisí nejen na uvedeném počátečním a konečném stavu, ale též na zvolené cestě mezi stavem A a B, součet tepla a práce je dán rozdílem $U_B - U_A$, tj. závisí pouze na počátečním a konečném stavu. Součtem dvou diferenciálních forem $\mathrm{d}Q$ a $\mathrm{d}W$, kterým říkáme neúplné diferenciály, vzniká v tomto případě totální (úplný) diferenciál $\mathrm{d}U$.

Jedním z bezprostředních důsledků I. věty je tvrzení: Změna vnitřní energie izolovaného systému je nulová. Jestliže totiž systém nevyměňuje s okolím ani energii (tj. ani teplo ani práci) ani hmotu, pak ze vztahu (3.8) okamžitě plyne uvedené tvrzení.

První věta termodynamická je rozšířením zákona zachování energie na disipativní systémy, tj. systémy vyměňující s okolím teplo. Jestliže např. systém převzal z okolí teplo Q ($Q > 0$), pak dle povahy děje přeměnil tuto energii buď jen na vzrůst vnitřní energie systému, nebo jenom na práci ($W < 0$) nebo v určitém poměru na obě.

Z I. věty termodynamické plyne nemožnost konstrukce **perpetua mobile prvního druhu**, tj. cyklicky pracujícího stroje, kde by vykonaná práce byla větší než přijaté teplo. Pro cyklický děj platí $\Delta U = 0$ (počáteční a koncový stav je stejný), a tedy

$$Q + W = 0 \quad (\text{cyklický děj}) \quad (3.9)$$

Nicméně I. věta nezakazuje přeměnit při cyklickém ději veškeré přijaté teplo ($Q > 0$) na práci ($W < 0$). V kap. 4 pojednávající o II. větě termodynamické si však ukážeme, že to možné není.

Pokud bychom k danému stavu systému chtěli určit hodnotu vnitřní energie, museli bychom zvolit nějaký referenční stav s danou hodnotou vnitřní energie. Je to analogické jako při určování výšky hory. Výška Sněžky se bude měnit podle toho, zda jako referenční stav nulové výšky zvolíme Jaderské moře, Baltické moře či hladinu Vltavy u Národního divadla. Libovůle ve volbě referenčního stavu nás v chemické termodynamice netrápí, neboť experimentálně lze určovat pouze změnu vnitřní energie ΔU , tj. rozdíl $U_2 - U_1$ mezi dvěma stavy 1 a 2.

3.3.3 Entalpie

Ve fyzikálně-chemické praxi se častěji než s vnitřní energií setkáváme s jinou termodynamickou veličinou (stavovou funkcí) **entalpií**, kterou označujeme symbolem H . Je definována předpisem

$$H = U + pV \quad (3.10)$$

Vyměňuje-li systém s okolím jen vratnou objemovou práci, je diferenciálním tvarem tohoto vztahu

$$dH = dU + d(pV) = dQ - p dV + p dV + V dp = dQ + V dp \quad (3.11)$$

Při úpravě rovnice jsme použili vzorec pro diferenciál součinu funkcí: $d(xy) = x dy + y dx$, srovnejte s příbuzným vztahem pro derivaci součinu. Pro diferenciál součtu platí $d(x + y) = dx + dy$.

Ze vztahu (3.11) plyne (dokažte a srovnejte s (3.7))

$$\Delta H = Q \quad [p] \quad (3.12)$$

slovy, změna entalpie je rovna teplu dodanému do systému při izobarickém ději, nekonal-li se jiná práce než objemová.

Protože vnitřní energie a objem jsou extenzivní veličiny, je také entalpie extenzivní veličinou a u homogenního systému platí

$$H = n H_m(T, p)$$

kde H_m je molární entalpie (tj. entalpie jednoho molu). V případě homogenní směsi je molární entalpie ještě funkcí složení směsi, tj.

$$H = n H_m(T, p, x_1, x_2, \dots) \quad (3.13)$$

3.3.4 Tepelné kapacity

Tepelné kapacity patří mezi termodynamické veličiny základního významu. Zhruba řečeno je tepelná kapacita množství tepla potřebné na zvýšení teploty dané látky o jeden stupeň. Její hodnota tedy vypovídá o ohřívání látky. Čím je tepelná kapacita vyšší, tím více tepla budeme na ohřátí potřebovat; z denního života můžeme očekávat, že např. tepelná kapacita mramoru bude vyšší než železa. Dříve než budeme pojem tepelné kapacity precizovat, uveďme příklad.

Příklad. Do litru vody ($V = 1 \text{ dm}^3$) o teplotě $t_{\text{voda}} = 20^\circ\text{C}$ bylo vhozeno $m = 30 \text{ g}$ železa o teplotě $t_{\text{Fe}} = 500^\circ\text{C}$. Za předpokladu, že systém je izolovaný, vypočítejte výslednou teplotu. Měrná tepelná kapacita (vztahovaná na gram) kapalně vody je $C_{p,\text{sp}}(\text{H}_2\text{O}) = 4,2 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$, měrná tepelná kapacita železa $C_{p,\text{sp}}(\text{Fe}) = 0,44 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Hustota kapalně vody je $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$.

Protože systém je izolovaný, je veškeré teplo uvolněné při ochlazení železa užito k ohřátí vody; v rovnováze se teploty vyrovnají. Musí tedy platit rovnice tepelné bilance, v tomto případě známá jako **kalorimetrická rovnice**

$$m C_{p,\text{sp}}(\text{Fe}) \cdot (t_{\text{Fe}} - t) = \rho V C_{p,\text{sp}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (t - t_{\text{voda}})$$

Po dosazení dostaneme rovnici

$$30 \cdot 0,44 \cdot (500 - t) = 1 \cdot 1000 \cdot 4,2 \cdot (t - 20)$$

ze které plyne, že rovnovážná teplota je $t = 21,5^\circ\text{C}$. Tento zdánlivě překvapující výsledek (teplota stoupla jen o málo) je dán relativně velkou hodnotou tepelné kapacity vody a jejím velkým množstvím. ■

Tepelná kapacita závisí nejen na ohřívané látce a na jejím množství (je to extenzivní veličina), ale i na tom, zda proces probíhá při pevném tlaku, objemu či za jiných podmínek. Závisí rovněž na teplotě, viz dále.

Izobarická tepelná kapacita C_p při teplotě T a tlaku p je definována předpisem (uvědomme si, že $Q = \Delta H$, viz vztah (3.12))

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.14)$$

Analogicky definujeme **izochorickou tepelnou kapacitu** C_V (uvědomme si, že $Q = \Delta U$, viz vztah (3.7))

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.15)$$

Abychom eliminovali závislost hodnoty tepelné kapacity na velikosti systému, definujeme **molární tepelné kapacity** vztahy

$$C_{pm} = \frac{C_p}{n} \quad C_{Vm} = \frac{C_V}{n} \quad (3.16)$$

kde n je látkové množství v systému. Podobně jsou definovány měrné tepelné kapacity vztahované na jednotku hmotnosti.

3.3.5 Výpočet tepla a práce z I. věty termodynamické

Proberme nyní několik prakticky důležitých dějů, se kterými se budeme často setkávat.

Izochorický děj

V tomto případě systém nekoná ani nepřijímá práci (dohodli jsme se, že v této kapitole budeme jako práci uvažovat jen objemovou práci)

$$W_{\text{obj}} = 0 \quad [V]$$

Pro teplo platí tedy rovnice (3.7)

$$Q_V = \Delta U \quad [V]$$

tj. systém vydává teplo ($Q < 0$) na úkor vnitřní energie systému a naopak. Z definice izochorické tepelné kapacity,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

plyne, že teplo potřebné k ohřátí látkového množství n homogenního systému z teploty T_1 na teplotu T_2 za konstantního objemu V je dáno vztahem

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{Vm} dT \quad (3.17)$$

Z této rovnice plyne, že k výpočtu tepla na ohřátí látky za konstantního objemu, tj. izochorické změny vnitřní energie, potřebujeme znát závislost $C_{Vm} = C_{Vm}(T)$. Aproximujeme-li tepelnou kapacitu konstantou, dostaneme

$$\Delta U = nC_{Vm}(T_2 - T_1) = n(C_{pm} - R)(T_2 - T_1)$$

Je-li například závislost molární izochorické tepelné kapacity na teplotě dána polynomm

$$C_{Vm} = (a - R) + bT + cT^2 \quad (3.18)$$

dostaneme

$$\Delta U = n \left[(a - R)(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right] \quad (3.19)$$

Izobarický vratný děj

Během tohoto děje je vnitřní i vnější tlak systému stejný a konstantní. Jestliže systém koná či přijímá pouze objemovou práci, pak ze vztahu (3.1) pro práci plyne

$$W_{\text{obj}} = -p\Delta V \quad [p = p_{\text{vn}}] \quad (3.20)$$

Teplo je při tomto ději určeno vztahem (3.12) a je rovno změně entalpie při tomto ději

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

Z definice izobarické tepelné kapacity

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

plyne, že teplo potřebné k ohřátí látkového množství n homogenního systému z teploty T_1 na teplotu T_2 za konstantního tlaku p je dáno vztahem

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{pm} dT \quad (3.21)$$

Z této rovnice plyne, že k výpočtu tepla na ohřátí látky za konstantního tlaku, tj. izobarické změny entalpie, potřebujeme znát závislost $C_{pm} = C_{pm}(T)$. Aproximujeme-li tepelnou kapacitu konstantou, dostaneme

$$Q_p = \Delta H = nC_{pm}(T_2 - T_1)$$

Je-li například závislost molární izobarické tepelné kapacity na teplotě dána polynomm

$$C_{pm} = a + bT + cT^2 \quad (3.22)$$

dostaneme

$$\Delta H = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right] \quad (3.23)$$

Adiabatický děj

Jestliže systém nevyměňuje teplo s okolím, pak platí

$$W = \Delta U \quad Q = 0 \quad [\text{ad.}]$$

tj. veškerá práce, kterou systém vykoná ($W < 0$), jde na úkor snížení vnitřní energie systému a naopak veškerá práce dodaná do systému ($W > 0$) se využije na zvýšení vnitřní energie systému.

Izotermický vratný děj

Objemovou práci vypočteme ze stavové rovnice; např. pro ideální plyn jsme spočítali v rov. (3.2), že $W = -n\mathbf{R}T \ln(V_2/V_1)$. Při výpočtu tepla využijeme skutečnost, podle které vnitřní energie ideálního plynu za konstantní teploty nezávisí na objemu. Potom podle první věty termodynamické (3.8) pro izotermický vratný děj s ideálním plynem platí

$$\Delta U = 0 = Q + W = Q - n\mathbf{R}T \ln \frac{V_2}{V_1} \quad ([T], \text{id. plyn, vratný děj}) \quad (3.24)$$

Ještě jednou zdůrazňujeme, že tento vztah pro výpočet tepla u izotermického děje platí pouze pro ideální plyn.

3.4 Aplikace I. věty termodynamické na ideální plyn

Jak již bylo řečeno, závisí vnitřní energie ideálního plynu jen na teplotě a látkovém množství (tj. nezávisí na objemu ani tlaku),

$$U = nU_m(T) \quad (\text{id. plyn}) \quad (3.25)$$

Z definice entalpie a stavové rovnice ideálního plynu lze snadno dokázat, že totéž platí pro entalpii

$$H = U + pV = U + n\mathbf{R}T \quad \implies \quad H = nH_m(T) \quad (\text{id. plyn}) \quad (3.26)$$

Můžeme se rovněž jednoduše přesvědčit, že ani tepelné kapacity ideálního plynu nezávisí na tlaku nebo na objemu (zkuste sami).

3.4.1 Mayerův vztah

Zde odvodíme vztah mezi izobarickou a izochorickou tepelnou kapacitou platný pro ideální plyn. Vyjdeme z rovnice (3.26), kterou zderivujeme podle teploty za konstantního tlaku,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial (U + n\mathbf{R}T)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + n\mathbf{R}$$

Derivace na levé straně rovnice je podle definice izobarická tepelná kapacita. Pro derivaci na pravé straně platí (protože U nezávisí na objemu ani tlaku, je jedno, jestli podle T derivujeme za konstantního objemu či tlaku)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} = C_V$$

Potom

$$C_p = C_V + nR$$

neboli

$$C_{pm} = C_{Vm} + R \quad (\text{id. plyn})$$

Tato rovnice se nazývá **Mayerovým vztahem**.

Teplo potřebné k ohřátí uzavřeného plynného systému o jeden stupeň za konstantního tlaku je tedy větší než teplo potřebné k dosažení téhož efektu za konstantního objemu. Ze stavové rovnice ideálního plynu vyplývá, že pro izobarický děj je v uzavřeném systému zvýšení teploty vždy doprovázeno zvýšením objemu. Část tepla dodaného do systému se tedy musí využít na objemovou práci.

3.4.2 Adiabatický vratný děj a Poissonovy rovnice

Řada chemických procesů v průmyslu probíhá za adiabatických podmínek (ekonomicky výhodné, není třeba teplo ani odebírat, ani dodávat). Za adiabatické můžeme považovat také velmi rychlé děje (např. exploze), u kterých rychlost, jakou se teplo reakcí uvolňuje, značně převyšuje rychlost jeho odvodu do okolí.

V dalším textu odvodíme vztahy mezi stavovými proměnnými p , V , T pro adiabatický vratný děj v uzavřeném systému, tzv. Poissonovy rovnice. Předpoklady, za kterých uvedené rovnice platí, budou zřejmé z jejich odvození.

Pro adiabatický děj platí

$$dU = dW$$

Koná-li se jen objemová práce a děj je vratný, pak

$$dU = -p dV$$

Po dosazení za tlak ze stavové rovnice ideálního plynu máme

$$dU = -\frac{nRT}{V}dV$$

Upravme levou stranu rovnice. Molární vnitřní energie ideálního plynu je funkcí jen teploty. Ze vztahů (3.15) a (3.16) vyplývá, že $dU = nC_{Vm}dT$. Můžeme tedy psát

$$nC_{Vm}dT = -nRT\frac{dV}{V}$$

kde na pravé straně rovnice jsme za tlak dosadili ze stavové rovnice ideálního plynu. Nyní zkrátíme n a separujeme proměnné T a V a dostaneme (zkuste)

$$C_{Vm}\frac{dT}{T} = -R\frac{dV}{V} \quad (3.27)$$

Zavedme **Poissonovu konstantu** vztahem

$$\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} \quad (3.28)$$

a předpokládejme, že tepelné kapacity, a tedy ani κ , nezávisí na teplotě. Vztah (3.27) lze upravit do tvaru (upravte sami)

$$-\frac{dT}{T} = (\kappa - 1) \frac{dV}{V} \quad (3.29)$$

Integrací této rovnice obdržíme

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = (\kappa - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

což upravíme na

$$\begin{aligned} \frac{T_1}{T_2} &= \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1} \\ TV^{\kappa-1} &= \text{konst} \end{aligned} \quad (3.30)$$

kde index 1 značí počáteční a index 2 konečný stav. Poslední rovnice se nazývá **Poissonovou rovnicí** v proměnných T , V . Udává vztah mezi teplotou a objemem při vratném adiabatickém ději. Konstantu na pravé straně rovnice můžeme určit např. z počátečního stavu jako součin absolutní teploty a celkového objemu systému umocněného na $\kappa - 1$. Hodnotu tlaku v každém bodě adiabatické T - V křivky lze dopočítat ze stavové rovnice ideálního plynu.

Dosazením za T nebo za V ze stavové rovnice ideálního plynu do (3.30) dostaneme dvě další Poissonovy rovnice

$$pV^\kappa = \text{konst} \quad (3.31)$$

$$Tp^{(1-\kappa)/\kappa} = \text{konst} \quad (3.32)$$

kde stejně značené konstanty na pravých stranách rovnic (3.30)–(3.32) jsou numericky i rozměrově různé. Rovnici (3.31) jsme zarámovali ne proto, že by byla důležitější než (3.32) nebo (3.30); jen se lépe pamatuje. Ostatní potřebné rovnice si lehce odvodíme.

Příklad. Chceme-li např. počítat změnu teploty s tlakem při vratné adiabatické kompresi, potřebujeme rovnici, ve které vystupují p a T a nikoliv V , za V tedy do (3.31) dosadíme $V = nRT/p$:

$$pV^\kappa = p \left(\frac{nRT}{p} \right)^\kappa = (nR)^\kappa T^\kappa p^{1-\kappa} = \text{konst}$$

Protože $(nR)^\kappa$ je konstanta, dostaneme $T^\kappa p^{1-\kappa} = \text{konst}$, což je (po umocnění na $1/\kappa$) ekvivalentní rov. (3.32). ■

Ze vztahu (3.32) a $\kappa > 1$ je zřejmé, že při vratné adiabatické expanzi klesá teplota systému (rostoucí hodnota objemu systému musí být dle výše uvedeného vztahu kompenzována snižující se teplotou). Naopak při vratné adiabatické kompresi teplota vzrůstá.

Pamatujte si, že Poissonovy rovnice (3.30)–(3.32) platí jen za následujících podmínek:

- a) adiabatický vratný děj,
- b) ideální plyn,
- c) tepelné kapacity nezávisí na teplotě,
- d) koná se jen objemová práce.

Není-li jediná z nich splněna, Poissonovy rovnice neplatí.

Na závěr zdůrazníme, že pro práci při vratném adiabatickém ději platí

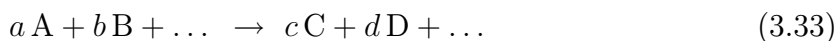
$$W = \Delta U$$

Stejný vztah samozřejmě platí i pro nevratný adiabatický děj, který probereme až v magisterském kurzu.

3.5 Termochemie

V tomto oddílu se budeme zabývat stanovením tepla vyměněného s okolím při průběhu chemické reakce.

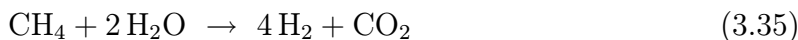
Při zápisu chemické reakce budeme (podle toho, co bude pro náš účel vhodnější) používat jednu ze dvou možných forem. První z nich představuje klasický zápis chemické reakce ve tvaru



kde velké písmeno symbolizuje látku a malé písmeno **stechiometrický koeficient**. Z důvodu snadného zápisu výsledných vztahů budeme chemickou reakci zapisovat též ve formě

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i \quad (3.34)$$

kde R_i je symbol pro i -tou látku, ν_i je stechiometrický koeficient příslušný i -té látce a symbol $\rightarrow$ jsme nahradili „matematickým“ rovnítkem. Budeme dodržovat úmluvu, že $\nu_i < 0$, jestliže i -tou látkou je výchozí látka (tj. reaktant, látka vyskytující se při běžném zápisu na levé straně chemické reakce) a $\nu_i > 0$, jedná-li se o produkt reakce. Symbolem k značíme počet látek v systému. Klasický zápis reakce, například



budeme dle (3.34) chápat v ekvivalentní formě

$$0 = 4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 - \text{CH}_4 - 2 \text{H}_2\text{O} \quad (3.36)$$

přičemž nezáleží na pořadí látek na pravé straně vztahu (3.36).

Reakčním teplem Q_r chemické reakce (3.33) budeme rozumět teplo, které vymění systém s okolím, aby za konstantní teploty (izotermicky) zreagovalo a molů látky A podle uvedené rovnice. Tato definice vyžaduje několik poznámek. Za prvé je zřejmé, že slovní vazbu „zreagovalo a molů látky A“ lze ekvivalentně nahradit vazbami „zreagovalo b molů látky B“ či „vzniklo c molů látky C“ atd. Dále by mělo být zřejmé, že takto definované reakční teplo není určeno jednoznačně, neboť jeho velikost bude záležet mimo jiné na tom, zda reakce probíhá izotermicky a izobaricky nebo izotermicky a izochoricky.

Reakční teplo je vztažené na zreagovaných a molů látky A. Jestliže vynásobíme levou i pravou stranu chemické reakce (3.33) dvěma, pak hodnota Q_r se zdvojnásobí, neboť zreagovalo dvojnásobné látkové množství výchozích látek.

Stechiometrické koeficienty v zápisech chemických reakcí jsou bezrozměrné veličiny. Vyjadřují jen, že počty atomů všech prvků ve sloučeninách reaktantů jsou rovny počtu atomů všech prvků ve sloučeninách produktů. Definujme pojem **reakční obrat**. Reakčním obratem rozumíme děj (tj. chemickou reakci), při kterém zreagovalo a molů látky A, b molů látky B, ... na c molů látky C, d molů látky D, ... Reakční teplo je vztaženo na reakční obrat, z čehož plyne jeho rozměr J mol^{-1} ; index $_m$ však již u Q_r zpravidla nepíšeme.

V následující již jednoznačné definici využijeme skutečnosti, že při izobarickém ději (viz (3.12)) je teplo vyměněné s okolím rovno změně entalpie, $Q = \Delta H$.

Standardní reakční entalpie $\Delta_r H_m^\circ$ je reakční teplo chemické reakce, která probíhá za dané konstantní teploty a za standardního tlaku 101,325 kPa (nověji 100 kPa). Reagující látky (tj. reaktanty i produkty) jsou ve svých standardních stavech. Pokud se reakce účastní plyny, předpokládá se jejich ideální chování. Standardní reakční entalpie je pro danou reakci funkcí pouze teploty. Je-li $\Delta_r H_m^\circ < 0$, říkáme, že reakce je pro danou teplotu **exotermická** (teplo se uvolňuje), v případě $\Delta_r H_m^\circ > 0$ hovoříme o **endotermické** reakci (teplo se spotřebovává). Podobně jako reakční teplo je standardní reakční entalpie molární veličinou, což zdůrazňujeme indexem $_m$; v literatuře se však tento index zpravidla vynechává a píše se jen $\Delta_r H^\circ$, ve starší literatuře pak ΔH_r° nebo ΔH_r° aj.

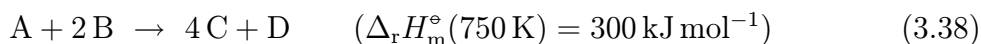
Horním indexem $^\circ$ zde zavedeným budeme i nadále opatřovat veličiny týkající se zvoleného standardního stavu. Nelekejte se; je to jen zkratka místo zdlouhavého zápisu *za standardního tlaku, ideálního chování (u plynů či roztoků) atd.* Přesnější definice budou uvedeny dále (kap. 5 a odd. 7.2.2 a 7.2.3).

Protože pojem standardní reakční entalpie je v termochemii fundamentální (a tedy i ve všech oborech chemie, které termochemii využívají), je nutné tomuto pojmu dobře rozumět. Jestliže např. v literatuře naleznete údaj



pak tím získáváte následující informaci: chcete-li, aby reakce (3.37) probíhala při konstantní teplotě 1000 K a konstantním tlaku 101,325 kPa a aby zreagovaly 2 mol látky A (či 3 mol látky B, či vznikly 4 mol látky C), musíte ze systému odebrat teplo 200 kJ. Technolog získává např. informaci, že s výrobou 10 mol látky C je za výše uvedených reakčních podmínek spojen odběr tepla 500 kJ. Pokud by teplo neodebíral, tj. neumožňoval převod tepla ze systému do okolí, v systému by došlo ke zvýšení teploty. Chlazením se udržuje konstantní teplota v systému. Podmínka konstantního tlaku je obvykle automaticky splněna konstrukcí reaktoru.

Naopak údaj



říká, že chcete-li udržet izotermický (750 K) a izobarický (101,325 kPa) průběh reakce (3.38), je výroba 4 mol látky C spojena s dodáním tepla 300 kJ do systému. Pokud by se tak neučinilo, teplota systému by se snižovala. Je lhostejné, zda dodané teplo

vztahujeme na 4 mol vzniklé látky C či 1 mol látky D či 1 mol zreagované látky A či 2 mol zreagované látky B, neboť např. dodané teplo potřebné ke zreagování 10 mol látky B je stejné jako ke vzniku 20 mol látky C. Obdobně jako v minulém příkladě se dodávaným teplem udržuje konstantní teplota, zatímco konstantnost tlaku vyplývá z konstrukce reaktoru.

Jak z vyloženeho vyplývá, je údaj o standardní reakční entalpii $\Delta_r H_m^\circ$ velmi důležitý v mnoha aplikacích. Často však bývá různě nazýván: standardní reakční teplo, standardní změna reakční entalpie, izobarické reakční teplo a někdy též nepřesně jako reakční teplo či tepelné zabarvení reakce atd. Pro čtení literatury je nutné tyto názvy znát. V těchto skriptech se však důsledně přidržíme korektního názvu standardní reakční entalpie.

Z I. věty termodynamické plyne (viz vztah (3.7)), že pro izochorický děj je teplo vyměněné mezi systémem a okolím rovno změně vnitřní energie během tohoto děje. Proto analogicky jako jsme definovali standardní reakční entalpii $\Delta_r H_m^\circ$, definujeme i **standardní reakční vnitřní energii** $\Delta_r U_m^\circ$. Jestliže zanedbáme objem kondenzovaných látek oproti objemu plynných látek a pro plynné látky použijeme stavovou rovnici ideálního plynu, pak ze vztahů (3.10) a (3.26) dostaneme

$$\Delta_r U_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - \nu^{(g)} RT \quad \nu^{(g)} = \sum_{(g)} \nu_i \quad (3.39)$$

kde v uvedené sumě sčítáme pouze přes plynné látky (g). Jako příklad uvažujme reakci uvedenou ve vztahu (3.38), přičemž všechny zúčastněné látky jsou v plynném stavu. Protože zreagování 1 mol látky A (či 2 mol látky B či vznik 4 mol látky C atd.) je doprovázeno nárůstem látkového množství plynné fáze v systému o 2 mol, je $\nu^{(g)} = 2$. Pokud by ovšem např. látka C byla v kapalném či pevném stavu, pak $\nu^{(g)} = -2$.

Protože vztah (3.39) umožňuje snadný přepočítání mezi oběma standardními reakčními veličinami, budeme se nadále zabývat pouze problematikou stanovení $\Delta_r H_m^\circ$.

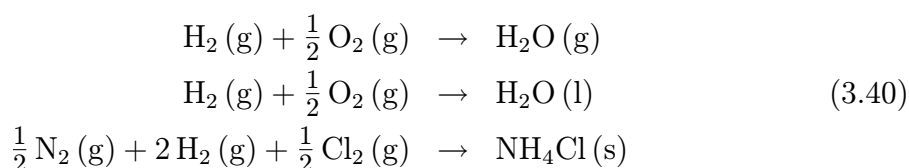
3.5.1 Standardní slučovací a standardní spalná entalpie

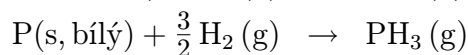
Nejprve definujme pojmy slučovací reakce a standardní slučovací entalpie.

Slučovací reakce látky A je reakce, při které vzniká *jeden mol* této látky z prvků. Aby byla tato definice jednoznačná, je nutné doplnit, že prvky se uvažují ve skupenství a molekulové formě, které jsou při uvažované teplotě (obvykle 298,15 K) a standardním tlaku nejstabilnější. Pro plyny uvažujeme stavovou rovnici ideálního plynu.

Standardní slučovací entalpie $\Delta_{sl} H_m^\circ$ je rovna standardní reakční entalpii slučovací reakce. V literatuře a hlavně v praxi se lze též setkat s názvy jako např. standardní slučovací teplo či pouze slučovací teplo. V těchto skriptech se budeme držet výhradně názvu standardní slučovací entalpie. Jak ukážeme v příštím oddíle, hodnoty standardních slučovacích entalpií mají klíčovou roli v termochemii.

Uveďme několik příkladů slučovacích reakcí:





Prvky H, O, N, Cl vystupují ve slučovacích reakcích vždy ve formě dvouatomových plyných molekul. Nejstabilnější pevnou modifikací uhlíku je grafit.

U ostatních prvků není vždy v literatuře dodržována shora uvedená konvence. To je ukázáno na příkladu posledních dvou slučovacích reakcí. Ve většině termodynamických tabulek vystupuje ve slučovacích reakcích látek obsahujících síru kosočtverečná (rhombická) modifikace pevné síry, což je v souladu s výše uvedenou konvencí. Existují však datové monografie, kde ve slučovacích reakcích vystupuje plynná síra $\text{S}_2 \text{ (g)}$. Analogicky je tomu i u látek obsahujících fosfor. Při teplotě 298,15 K a normálním tlaku je nejstabilnější modifikací červený fosfor. Přesto se lze setkat s datovými monografiemi, kde ve slučovacích reakcích vystupuje bílý fosfor. Tyto skutečnosti je nutné mít na paměti a před prací s novou sbírkou dat je nutné si ověřit, zda se hodnoty standardní slučovací entalpie vztahují ke stejnému stavu a modifikaci prvků, s jakými jsme dosud pracovali. V příštím oddíle ukážeme, jak lze přepočítávat hodnoty standardní slučovací entalpie vztahované k různým modifikacím uvažované látky.

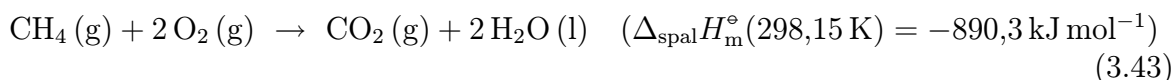
Z definice standardní slučovací entalpie vyplývá, že *standardní slučovací entalpie prvků v nejstabilnější modifikaci je při všech teplotách rovna nule*.

Spalnou reakci definujeme pouze pro látky, které reagují s kyslíkem za vzniku CO_2 , H_2O a eventuálně dalších definovaných látek (obvykle SO_2 , Cl_2 nebo HCl , N_2 nebo některého oxidu dusíku). Na levé straně chemické reakce vždy uvažujeme 1 mol spalované látky.

Standardní spalná entalpie $\Delta_{\text{spal}} H_{\text{m}}^{\circ}$ je pak rovna standardní reakční entalpii spalné reakce. Protože standardní spalná entalpie se většinou uvádí pro 298,15 K, kdy voda je při standardním tlaku termodynamicky stabilní jako kapalina (tj. tlak nasycené vodní páry je menší než je standardní tlak), je jako produkt spalné reakce vždy uvažována $\text{H}_2\text{O (l)}$. V literatuře i v praxi se můžeme místo pojmu standardní spalná entalpie setkat s méně přesným, leč velmi rozšířeným názvem *spalné teplo*. Nadále budeme důsledně užívat názvu standardní spalná entalpie.

Jak vyplývá z definice, je standardní spalná entalpie produktů spalné reakce rovna nule (např. $\Delta_{\text{spal}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{CO}_2 \text{ (g)}) = \Delta_{\text{spal}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O (l)}) = 0$).

Jako příklad spalné reakce s hodnotou standardní spalné entalpie uveďme reakci



Hodnoty standardních spalných entalpií uhlovodíků a jejich derivátů jsou v absolutních hodnotách obvykle „velká čísla“ v porovnání s absolutními hodnotami standardních slučovacích entalpií týchž látek. Například slučovací entalpie methanu má hodnotu $\Delta_{\text{sl}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15 \text{ K}) = -74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

V některých případech splývá spalná a slučovací reakce (viz reakce (3.40), (3.41) a (3.42)). Pak standardní slučovací i spalná entalpie jsou číselně totožné, ale vztahují se k různým látkám, například u (3.40) se jedná o slučovací entalpii vody a zároveň o spalnou entalpii vodíku.

V praxi se můžeme setkat s pojmem **výhřevnost**, který se uvádí v normách a předpisech ČR. Výhřevnost je rovna absolutní hodnotě standardní spalné entalpie s tím, že ve spalné reakci vystupuje jako produkt vodní pára $\text{H}_2\text{O (g)}$ a nikoliv $\text{H}_2\text{O (l)}$.

3.5.2 Hessův zákon

Jak již bylo zdůrazněno, teplo vyměněné mezi systémem a okolím za konstantního tlaku je rovno rozdílu entalpie systému v konečném a počátečním stavu. Z tohoto důvodu tedy nezáleží na cestě, po které realizujeme proces od počátečního do konečného stavu, ale záleží pouze na oněch dvou stavech.

Uvažujme obecnou chemickou reakci (3.34) s následující zvolenou reakční cestou: za dané teploty a standardního tlaku nejprve rozložíme výchozí látky na prvky a poté z těchto prvků vytvoříme produkty. Pro danou teplotu platí

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sl} H_{mi}^\circ \quad (3.44)$$

Vztah (3.44) je velmi důležitý. Říká, že nemusíme tabelovat standardní reakční entalpie jednotlivých reakcí, ale postačí tabelovat standardní slučovací entalpie čistých látek. Jestliže chemická reakce obsahuje látky, pro které existuje standardní spalná entalpie, lze myšlenkově nejprve vstupní látky spálit na produkty spalné reakce a pak je nechat zreagovat na produkty původní reakce. Zřejmě pak platí

$$\Delta_r H_m^\circ = - \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{spal} H_{mi}^\circ \quad (3.45)$$

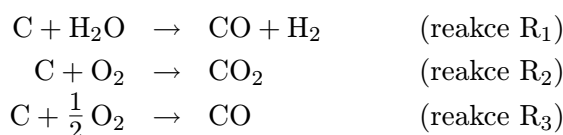
Přímé použití vztahu (3.45) je v současné praxi omezené, neboť v termodynamických tabulkách jsou tabelovány především standardní slučovací entalpie a nikoliv standardní spalné entalpie. Význam standardních spalných entalpií spočívá především v tom, že jsou snadno experimentálně dostupné a že z nich mohou být určovány standardní slučovací entalpie.

Z lineární algebry vyplývá možnost zobecnit (3.44):

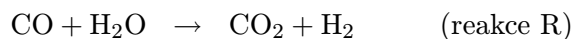
Jestliže reakce R je lineární kombinací reakcí $R_1, R_2, R_3, \dots$, pak standardní reakční entalpie reakce R je toutéž lineární kombinací standardních reakčních entalpií reakcí $R_1, R_2, R_3, \dots$

Matematický důkaz tohoto tvrzení, které se nazývá **Hessův zákon**, podávat nebudeme, ale na třech příkladech si ukážeme jeho použitelnost.

Příklad. Předpokládejme, že při zvolené teplotě známe standardní reakční entalpie reakcí



kde s výjimkou pevného uhlíku jsou ostatní látky plynné. Máme při téže teplotě určit standardní reakční entalpii reakce



Lze se přesvědčit, že platí

$$R = R_1 + R_2 - 2 R_3$$

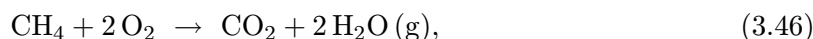
Z Hessova zákona pak vyplývá

$$\Delta_r H_m^\circ(R) = \Delta_r H_m^\circ(R_1) + \Delta_r H_m^\circ(R_2) - 2 \Delta_r H_m^\circ(R_3)$$

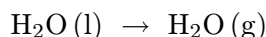
■

Příklad. Jako další aplikaci Hessova zákona uvedme přepočet standardní spalné entalpie methanu (viz (3.43)) při 298 K na výhřevnost při téže teplotě.

Jak již bylo řečeno, výhřevnost methanu je rovna absolutní hodnotě standardní reakční entalpie reakce



kde je explicitně zdůrazněno, že též voda se uvažuje v plynném stavu. Reakce (3.46) je součtem spalné reakce (3.43) a dvojnásobku „reakce fázového přechodu“

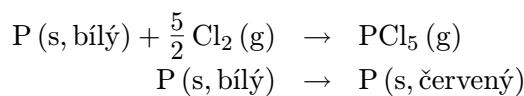


Standardní reakční entalpie této „reakce“ se nazývá standardní výparná entalpie a je rovna

$$\Delta_{\text{výp}} H_m^\circ = \Delta_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_{\text{sl}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = (-241,8) - (-285,8) = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

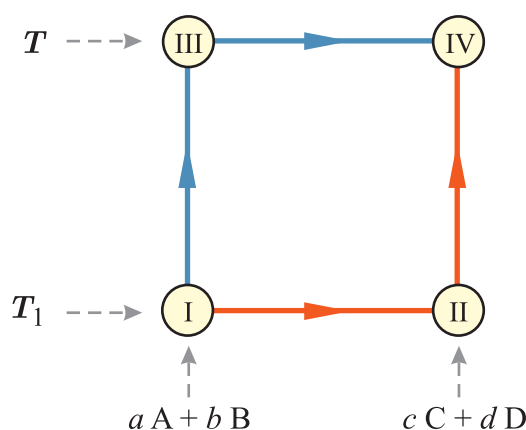
Standardní reakční entalpie reakce (3.46) je tedy rovna $-890,3 + 2 \cdot 44,0 = -802,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Odtud již z definice výhřevnosti plyne, že výhřevnost methanu při 298 K je $802,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Všimněte si, že výhřevnost je menší než spalná entalpie (v absolutní hodnotě). ■

Příklad. Tento příklad se týká přepočtu $\Delta_{\text{sl}} H_m^\circ$ při změně skupenství či modifikace chemického prvku ve slučovací reakci. Z odvození vztahu (3.44) je zřejmé, že veškeré látky musí být ve slučovacích reakcích generovány „stejnými prvky“. Uvažujme následující reakce při teplotě 298 K



Na levých stranách rovnic vystupuje bílý fosfor. Vzhledem k němu je standardní slučovací entalpie chloridu fosforečného $\text{PCl}_5(\text{g})$ rovna -374 kJ mol^{-1} a standardní slučovací entalpie červeného fosforu $-17,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Určete $\Delta_{\text{sl}} H_m^\circ$ chloridu fosforečného $\text{PCl}_5(\text{g})$, jestliže ve slučovací reakci vystupuje červený fosfor.

Slučovací reakce vztažená k červenému fosforu zřejmě vznikne odečtením druhé reakce od první. Požadovaná standardní slučovací entalpie $\text{PCl}_5(\text{g})$ je tedy rovna $-374,5 - (-17,4) = -357,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. ■



Obr. 3.3: K odvození Kirchhoffova zákona

3.5.3 Kirchhoffův zákon

Jak bylo uvedeno, je standardní reakční entalpie funkcí pouze teploty. Cílem výkladu tohoto oddílu je odvodit závislost $\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ(T)$ a naučit se přepočítávat reakční entalpie z jedné teploty (např. 298 K) na jinou.

Standardní reakční entalpie $\Delta_r H_m^\circ(T)$ při teplotě T (viz obr. 3.3) je definována tak, že příslušná reakce, např.



proběhne při teplotě T . To znamená, že výchozí látky o teplotě T (stav III na obr. 3.3) se přemění podle chemické reakce na produkty, které mají stejnou teplotu T (stav IV).

Vztah pro $\Delta_r H_m^\circ(T)$ odvodíme na základě skutečnosti, že entalpie je stavová veličina a její změna nezávisí na cestě. Uvažujme přechod výchozích látek o teplotě T_1 (stav I) do stavu IV na obr. 3.3, který odpovídá produktům o teplotě T . Ze stavu I do stavu IV se může soustava dostat např. těmito dvěma způsoby:

- buď a molů látky A spolu s b moly látky B ohřejeme z teploty T_1 na teplotu T a poté necháme proběhnout reakci (3.47) při teplotě T ,
- nebo necháme proběhnout reakci (3.47) při teplotě T_1 a poté ohřejeme c molů látky C a d molů látky D z teploty T_1 na teplotu T .

Protože teplo vyměněné mezi systémem a okolím za konstantního tlaku je rovno změně entalpie a závisí proto pouze na počátečním a konečném stavu, musí být vyměněné teplo při obou cestách stejné. Pro první cestu platí

$$Q_1 = a \int_{T_1}^T C_{pmA}^\circ(T) dT + b \int_{T_1}^T C_{pmB}^\circ(T) dT + \Delta_r H_m^\circ(T)$$

a pro druhou

$$Q_2 = \Delta_r H_m^\circ(T_1) + c \int_{T_1}^T C_{pmC}^\circ(T) dT + d \int_{T_1}^T C_{pmD}^\circ(T) dT \quad (3.48)$$

Ze vztahu $Q_1 = Q_2$ pak plyne

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta_r C_{pm}^\circ(T) dT \quad (3.49)$$

kde

$$\Delta_r C_{pm}^e = cC_{pmC}^e + dC_{pmD}^e - aC_{pmA}^e - bC_{pmB}^e \quad (3.50)$$

U obecné reakce při použití zápisu (3.34) zřejmě platí

$$\Delta_r C_{pm}^e(T) = \sum_{i=1}^k \nu_i C_{pmi}^e(T) \quad (3.51)$$

Vztah (3.49) představuje **Kirchhoffův zákon v integrální formě**. Umožňuje výpočet standardní reakční entalpie při teplotě T , známe-li $\Delta_r H_m^e(T_1)$ a teplotní závislosti molárních tepelných kapacit všech zúčastněných látek.

Kirchhoffův zákon můžeme odvodit ještě jinak. Z definice izobarické tepelné kapacity (3.14) plyne

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p = C_{pm}$$

a odtud

$$\boxed{\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^e}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_{pm}^e} \quad (3.52)$$

Tento vztah se nazývá **Kirchhoffovým zákonem v diferenciální formě**. Jeho integrací dostaneme integrální tvar, rovnici (3.49).

Protože hodnota tepelné kapacity za konstantního tlaku je u čisté látky vždy kladné číslo, je entalpie čisté látky vždy (viz (3.21)) rostoucí funkcí teploty. Výraz $\Delta_r C_{pm}^e$ je však dán součtem výrazů, z nichž alespoň jeden je kladný a alespoň jeden je záporný. Závislost $\Delta_r C_{pm}^e$ na teplotě v daném teplotním intervalu představuje v konkrétních případech funkci kladnou, zápornou, měnící znaménko na daném intervalu, procházející jedním či dvěma extrémy atd. Z praktického hlediska je např. zajímavá teplota (pokud existuje), pro kterou je $\Delta_r C_{pm}^e$ rovno nule. Jak vyplývá z (3.49), je pak v okolí této teploty hodnota standardní reakční entalpie konstantní (má zde extrém).

Na tomto místě je vhodné připomenout, že při aplikaci Kirchhoffova zákona (3.49) nejlépe postupujeme tak, jak je zápisem vztahu naznačeno, tj. nejprve z jednotlivých molárních tepelných kapacit vytvoříme (viz vztah (3.51)) funkci $\Delta_r C_{pm}^e(T)$ a teprve poté integrujeme.

3.5.4 Adiabatická teplota reakce

Řada zajímavých exotermických reakcí probíhá za adiabatických podmínek, kdy reagující systém nevyměňuje s okolím teplo. Za adiabatické můžeme často považovat velmi rychlé reakce (např. exploze), kdy odvod tepla do okolí je mnohem pomalejší než je teplo produkované reakcí. V technologické praxi se uplatňují adiabatické reaktory, ve kterých není v průběhu reakce odváděno z reaktoru teplo. Veškeré uvolněné teplo se tedy spotřebuje na ohřev produktů reakce. Důvody mohou být buď ekonomické (odvádění tepla prodražuje výrobu) nebo fyzikálně-chemické (vyšší teplota např. zvyšuje rychlost chemické reakce) nebo vynucené (např. reakce probíhá tak rychle, že se teplo nestačí odvádět) atd.

V tomto oddíle se budeme zabývat stanovením adiabatické teploty exotermické reakce, která probíhá za konstantního standardního (atmosférického) tlaku. Pro zjednodušení výpočtu budeme předpokládat úplnou chemickou přeměnu dle uvažované reakce. Postup budeme demonstrovat na příkladu hoření, kdy uvažovanou reakcí je spalná reakce (viz odd. 3.5.1) s tím, že produktem místo kapalné vody je vodní pára. Pro jednoduchost budeme dále předpokládat, že spalovaná látka a oxidační médium jsou do systému (reaktoru) přiváděny za teploty T_2 . Oxidačním médiem se rozumí směs plyných látek obsahující kyslík, přičemž vstupní poměr mezi látkovým množstvím spalované látky a oxidačního média je pevně dán. Typickými příklady oxidačního média jsou čistý kyslík nebo vzduch. Bez újmy na obecnosti budeme předpokládat na vstupu 1 mol spalované látky a dostatečné látkové množství oxidačního média umožňující spálení jednoho molu spalované látky.

Jestliže veškeré uvolněné teplo se využije na zvýšení teploty produktů, pak výsledná teplota v adiabatickém systému (reaktoru) se nazývá **adiabatickou teplotou reakce**; pokud se jedná o hoření, používá se název **teoretická teplota plamene**.

Za izobarických podmínek nezávisí vyměněné teplo Q na cestě a je rovno změně entalpie. Potom platí

$$Q = \Delta H = 0 \quad (3.53)$$

což je vztah, ze kterého určíme adiabatickou teplotu reakce.

Jak však spočítat změnu entalpie, jestliže reaktanty mají teplotu T_2 , hodnoty reakční entalpie jsou tabelovány při teplotě T_1 , a produkty mají neznámou teplotu T_{ad} ? Opět, již po mnohokrát, připomínáme, že změny stavových veličin nezávisí na cestě od výchozího do konečného stavu. Můžeme si tedy představit, že děj probíhá např. v následujících etapách:

1. Nejprve změníme teplotu reaktantů (spalované látky a oxidačního média) z T_2 na teplotu T_1 (teplota, při které jsou tabelovány spalné či slučovací entalpie, zpravidla $T_1 = 298 \text{ K}$). Teplo vyměněné při tomto ději označíme symbolem Q_1 . Bude-li $T_2 > T_1$, potom se teplo uvolní, $Q_1 < 0$. V opačném případě se do systému dodá, $Q_1 > 0$. Zdůvodněte!
2. Necháme při teplotě T_1 shořet spalovanou látku na $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, případně SO_2 , N_2 atd. Tím se uvolní teplo Q_2 ($Q_2 < 0$).
3. Zvýšíme teplotu produktů z teploty T_1 na neznámou adiabatickou teplotu T_{ad} . K tomu potřebujeme dodat teplo Q_3 ($Q_3 > 0$).

Hodnotu neznámé adiabatické teploty T_{ad} pak určíme z rovnice

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = \Delta H = 0 \quad (3.54)$$

kde

$$\begin{aligned} Q_1 &= \int_{T_2}^{T_1} \sum_{\text{reaktanty}} n_i C_{pmi}^{\circ} dT = - \int_{T_1}^{T_2} \sum_{\text{reaktanty}} n_i C_{pmi}^{\circ} dT \\ Q_2 &= n \Delta_r H_m^{\circ}(T_1) \\ Q_3 &= \int_{T_1}^{T_{ad}} \sum_{\text{produkty}} n_i C_{pmi}^{\circ} dT \end{aligned} \quad (3.55)$$

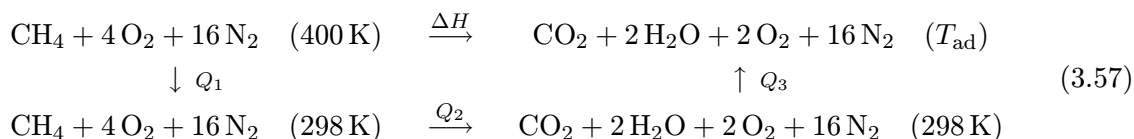
Na pravé straně rovnice pro Q_1 resp. Q_3 vystupuje suma, ve které se sčítá přes všechny reaktanty resp. přes všechny produkty. Symbol n_i značí látkové množství i -té látky buď

v reaktantech, nebo v produktech. Do sčítání zahrnujeme všechny (i nereagující) látky, tedy např. dusík ve vzduchu. Dále n je „počet molů reakčních obrátů“, které skutečně zreagovaly²; v nejjednodušším případě 100 % přeměny bude $n = 1$ mol.

Příklad. Jako demonstraci uvedeného postupu naznačme výpočet teoretické teploty plamene methanu spalovaného ve 100 % přebytku vzduchu. Vstupní teplota methanu a oxidačního média (vzduchu) je 400 K. Budeme předpokládat, že vzduch obsahuje 20 mol. % kyslíku a 80 mol. % dusíku. Ze zápisu reakce



kteřou pro uvažované vstupní složení můžeme zapsat v ekvivalentním tvaru



vyplývá, že na 1 mol methanu připadá oxidační médium obsahující 4 moly kyslíku a 16 molů dusíku. Produkty jsou 2 moly kyslíku, 1 mol CO_2 , 2 moly vodní páry a 16 molů dusíku. Dále $n = 1$ mol („jeden mol reakce“ (3.56) probíhající ze 100 %). Místo přímé cesty $\xrightarrow{\Delta H}$ sečteme tři příspěvky

$$Q_1 = \int_{400}^{298} [C_{pm}^\circ(\text{CH}_4, T) + 4 C_{pm}^\circ(\text{O}_2, T) + 16 C_{pm}^\circ(\text{N}_2, T)] dT \quad (3.58)$$

$$Q_2 = n \Delta_r H_m^\circ = -802\,300 \text{ J} \quad [T_1 = 298 \text{ K}] \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} Q_3 = \int_{298}^{T_{\text{ad}}} [C_{pm}^\circ(\text{CO}_2, T) + 2 C_{pm}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}), T) + 2 C_{pm}^\circ(\text{O}_2, T) \\ + 16 C_{pm}^\circ(\text{N}_2, T)] dT \end{aligned} \quad (3.60)$$

K výpočtu potřebujeme parametry teplotní závislosti $C_{pm}^\circ(T)$, viz například vztah (3.22). Hodnoty těchto parametrů jsou pro široký okruh látek tabelovány. Poté dosadíme vztahy (3.58)–(3.60) do (3.54) a řešíme jednu rovnici pro jednu neznámou T_{ad} . ■

Skutečná teplota plamene je vždy menší než teoretická teplota plamene, neboť za prvé při praktickém provedení vždy dochází k určitým tepelným ztrátám a za druhé reakce (3.56) nepopisuje přesně chemickou přeměnu systému (nemusí dojít k úplnému spálení výchozí látky a vždy vzniká též určité množství CO a H_2).

Při některých pracovních procesech (např. svařování) potřebujeme dosáhnout co možno nejvyšší teploty plamene. Je vhodné si uvědomit, že kritériem pro výběr spalované látky není pouze vysoká hodnota výhřevnosti. Důležité je též látkové množství produktů vzniklé spálením jednoho molu spalované látky.

Snaha o dosažení co nejvyšší adiabatické teploty si v praxi vyžaduje předehřívání některé reakční složky (v případě spalování se obvykle předehřívá oxidační médium). Také spalováním v čistém kyslíku lze dosáhnout vyšší teploty než při spalování ve vzduchu. Nemusí se totiž ohřívat dusík. Nakonec je výhodné mít výchozí látky ve stechiometrickém poměru; nemusí se ohřívat nezreagované reaktanty.

²Přesně je n tzv. rozsah reakce ξ , který bude zaveden v odd. 7.1. Např. při spalování 3 molů uhlíku podle rovnice $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, přičemž reakce probíhá z 80 %, bude $n = \xi = 0,80 \cdot 3 = 2,4$ mol.

Kapitola 4

Základy termodynamiky II

V předcházející kapitole jsme zavedli dva postuláty termodynamiky, přičemž důraz byl kladen na I. větu. Zde se budeme zabývat dalšími dvěma postuláty: druhou a třetí větou termodynamickou a jejich aplikacemi.

Druhá věta termodynamická je nejdůležitějším postulátem termodynamiky. Je dokonce jedním z nejdůležitějších postulátů fyziky, neboť jako jediný hovoří o směru, kterým plyne čas. Čas vymezený našemu pobytu na světě, čas vymezený životu Vesmíru. Vedle toho má druhá věta ve spojení s větou první nesmírný praktický význam. Představuje aparát, pomocí něhož se dá odvodit řada důležitých vztahů.

Význam třetí věty je z tohoto hlediska menší. Nicméně třetí věta má dva zajímavé důsledky – postuluje nedosažitelnost teploty 0 K a umožňuje určovat přímo hodnoty entropie, nikoliv jenom změny jejích hodnot. O tom však později.

Druhá věta byla historicky formulována v první třetině 19. století na základě studia tepelných strojů. Budeme se proto nejprve zabývat touto problematikou.

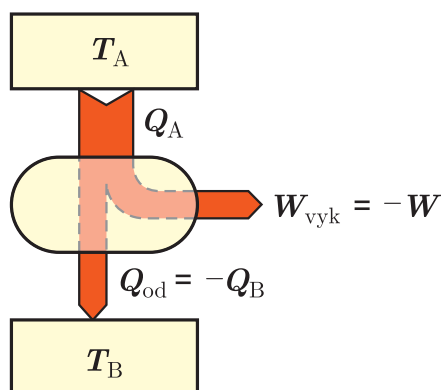
4.1 Tepelné stroje

Přeměnu práce v teplo nevědomky provozovali již naši dávní předkové, když se pokoušeli rozdělat třením dřívěk oheň. Existuje řada dalších příkladů. Míchadlo, které se otáčí v kapalině, ji ohřívá. Elektrický proud ohřeje odporový drát.

Technologicky zajímavější je obrácený proces – přeměna tepla v práci. Nelze jej však uskutečnit tak snadno. Ohřátá kapalina neroztočí míchadlo, ohřátý odporový drát nevyvolá elektrický proud. Důvodem této nesymetrie je skutečnost, že práce souvisí s organizovaným pohybem částic, kdežto teplo s jejich neorganizovaným, chaotickým pohybem. Například molekuly míchadla se pohybují převážně ve směru pohybu míchadla, elektrony v odporovém drátu ve směru obráceném ke směru proudu. Naopak molekuly kapaliny se pohybují nahodile. Přeměna organizovaného pohybu na neorganizovaný je snazší než obrácený pochod.

Přesto existují děje, při kterých se teplo úplně přeměňuje na práci. Příkladem je izotermická expanze ideálního plynu. Protože vnitřní energie ideálního plynu se při izotermickém ději nemění (viz odd. 4.4.4), plyne z první věty termodynamické

$$\Delta U = 0 \quad \implies \quad Q + W = 0 \quad \implies \quad W = -Q \quad ([T], \text{ ideální plyn})$$



Obr. 4.1: Schéma tepelného stroje. Teplejší zásobník má teplotu T_A , chladnější T_B . Stroj přijímá z teplejšího zásobníku teplo Q_A , část přeměňuje na práci W_{vyk} , kterou odevzdává okolí. Do chladnějšího zásobníku odevzdává teplo Q_{od}

Tato úplná přeměna tepla na práci však nemůže probíhat trvale, ale jen do vyrovnání tlaku systému s vnějším tlakem. Kdybychom chtěli systém vrátit do původního stavu, abychom mohli expanzi opakovat, spotřebovali bychom na to nejméně takovou práci, jakou jsme dosud získali.

Dosažení úplné a zároveň trvalé přeměny tepla na práci je tedy nereálné. Je třeba se proto spokojit s cílem skromnějším. S částečnou, ale trvale opakovanou přeměnou tepla na práci.

Tepelný stroj je cyklicky pracující zařízení, jež odebírá z tepelného zásobníku o teplotě T_A teplo Q_A , část převede na práci W_{vyk} , zbytek vrátí jinému zásobníku o nižší teplotě T_B a vrátí se do původního stavu. Schéma tepelného stroje je na obr. 4.1.

Účinnost tepelného stroje se definuje jako podíl vykonané práce a přijatého tepla

$$\eta = \frac{\text{vykonaná práce}}{\text{přijaté teplo}} = \frac{W_{\text{vyk}}}{Q_A} \equiv -\frac{W}{Q_A} \quad (4.1)$$

Z první věty termodynamické plyne pro tepelný stroj

$$\Delta U = Q_A + Q_B + W$$

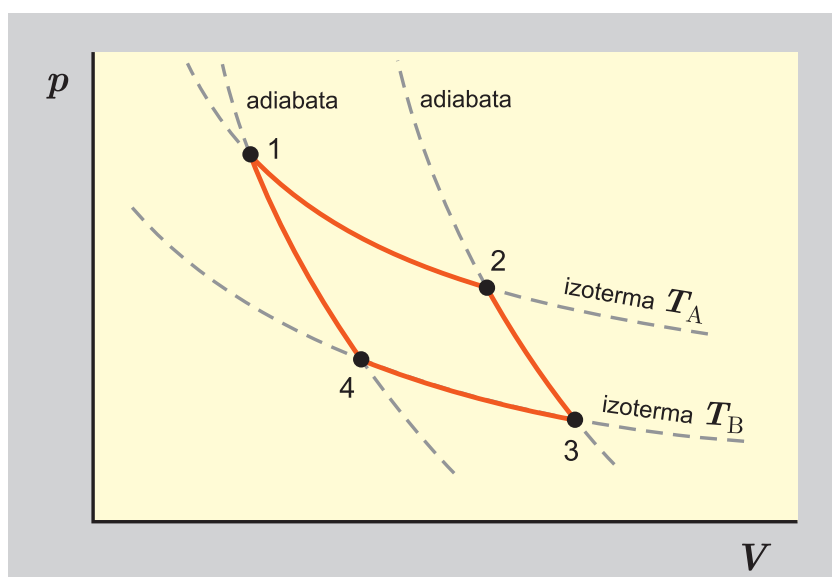
(Připomínáme zde dohodu, že teplo a práce se chápou jako dodané do systému. Potom $W_{\text{vyk}} = -W$ a $Q_{\text{od}} = -Q_B$.) Při cyklickém ději, na jehož konci se systém vrací do původního stavu, je změna každé stavové veličiny nulová, a tedy i $\Delta U = 0$. Odtud

$$Q_A + Q_B + W = 0 \quad \implies \quad -W = Q_A + Q_B$$

Vztah pro účinnost pak můžeme přepsat do tvaru

$$\eta = \frac{-W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_B}{Q_A} \quad (4.2)$$

přičemž Q_B je záporné číslo. Čitatel je tedy menší než jmenovatel a účinnost tepelného stroje je proto vždy nižší než jedna.

Obr. 4.2: Carnotův cyklus v souřadnicích p, V

4.1.1 Carnotův tepelný stroj

Sadi Carnot byl francouzský vojenský inženýr. Na začátku 19. století se zabýval problematikou tepelných strojů. Jejich účinnost byla v té době velmi nízká ($\approx 5\%$). Hledaly se cesty, jak ji zvýšit. Panovaly představy, že příčiny nízké účinnosti jsou jen mechanické, např. tření nebo ztráty tepla do okolí, a že lze v zásadě dosáhnout stoprocentní účinnosti. Carnot formuloval teoretický model tepelného stroje, na kterém ukázal, že jeho účinnost nemůže *principiálně* překročit jistou mez. Účinnost skutečných tepelných strojů je pak vždy nižší, nejvýše rovna účinnosti stroje Carnotova.

Carnotův stroj je hypotetické zařízení odebírající teplo z teplejšího zásobníku o teplotě T_A , konající práci a odevzdávající teplo chladnějšímu zásobníku o teplotě $T_B < T_A$, viz obr. 4.1. Předpokládá se, že zásobníky mají tak velkou kapacitu, že se jejich teploty při odebírání a dodávání tepla nemění. Náplní stroje je ideální plyn, jehož izochorická tepelná kapacita nezávisí na teplotě. V Carnotově stroji probíhá cyklický děj, jenž je tvořen čtyřmi dílčími vratnými ději:

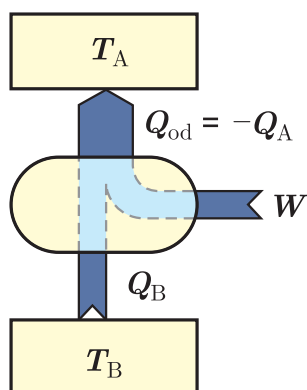
- 1 $\rightarrow$ 2: izotermická vratná expanze,
- 2 $\rightarrow$ 3: adiabatická vratná expanze,
- 3 $\rightarrow$ 4: izotermická vratná komprese,
- 4 $\rightarrow$ 1: adiabatická vratná komprese.

Všechny čtyři dílčí děje jsou znázorněny v souřadnicích p, V na obr. 4.2.

Nyní se postupuje následujícím způsobem. Pro každý z dílčích dějů 1 $\rightarrow$ 2 až 4 $\rightarrow$ 1 se odvodí vztah pro práci (zkuste to); dále se odvodí vztah pro teplo Q_A přijaté z teplejšího zásobníku (zkuste); nakonec dosadíme do rovnice (4.1). Po úpravách dostaneme

$$\boxed{\eta = \frac{T_A - T_B}{T_A}} \quad (4.3)$$

Tento jednoduchý vztah má prvořadý význam: účinnost Carnotova stroje závisí jen na teplotách zásobníků. Například je-li $T_A = 600 \text{ K}$ a $T_B = 300 \text{ K}$, máme $\eta = 0,5$.



Obr. 4.3: Schéma Carnotova stroje pracujícího jako chladicí stroj. Stroj odebírá z chladnějšího zásobníku o teplotě T_B teplo Q_B , odevzdává teplejšímu zásobníku o teplotě T_A teplo $Q_{od} = -Q_A$ a z okolí odebírá práci W

Je to maximálně možná účinnost. Bez změn teplot ji nelze nijak zvýšit! Stoprocentní účinnost bychom měli jen ve dvou limitních případech: při $T_B = 0\text{ K}$ nebo při $T_A = \infty\text{ K}$. Teplota 0 K však není dosažitelná, viz 4.7.2. Nekonečná teplota také ne; mnohem dříve, než bychom se k ní přiblížili, by se nám stroj vypařil a jeho součásti změnily v plazma.

Probíhají-li děje v Carnotově cyklu nevratně, je účinnost nižší než ta, jež plyne z rovnice (4.3)

$$\eta < \frac{T_A - T_B}{T_A} \quad (\text{nevratný děj}) \quad (4.4)$$

Nabízí se otázka, není-li možné navrhnout jiný, účinnější model tepelného stroje. Například zaměněním ideálního plynu za nějakou jinou látku. Nebo změnou počtu či druhu dílčích dějů tvořících cyklus. Ne, není to možné. Žádný tepelný stroj pracující mezi zásobníky o teplotách T_A a T_B nemůže mít vyšší účinnost než tu, která je dána vztahem (4.3). Narušilo by to druhou větu termodynamickou (viz 4.2) se všemi jejími důsledky.

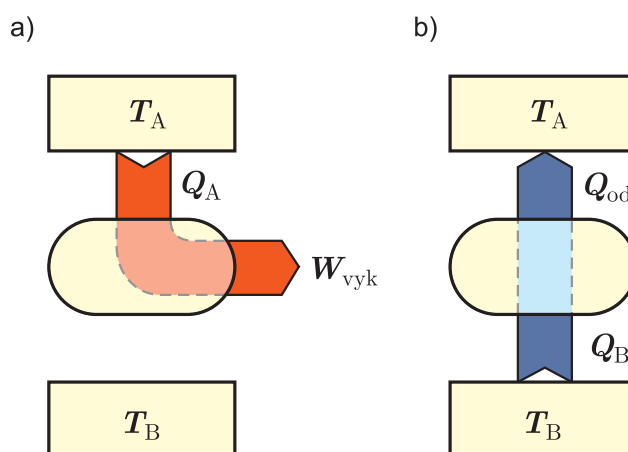
4.1.2 Carnotův stroj jako chladnička nebo tepelné čerpadlo

Schéma tohoto stroje je na obr. 4.3. Stroj odebírá teplo z *chladnějšího* zásobníku a odevzdává teplo zásobníku teplejšímu. Tento děj nemůže probíhat samovolně, a proto je do stroje dodávána práce. Děje probíhající v zařízení jsou stejné jako v Carnotově stroji, jen mají obrácený směr. Teplo a práce při dílčích dějích mají stejné absolutní hodnoty, ale opačná znaménka.

Hospodárnost stroje pracujícího v obráceném Carnotově cyklu se hodnotí koeficientem β

$$\beta = \frac{\text{teplo odebrané chladnějšímu zásobníku}}{\text{práce k tomu potřebná}} = \frac{Q_B}{W} = \frac{T_B}{T_A - T_B} \quad (4.5)$$

Na rozdíl od účinnosti nabývá hospodárnost často hodnot větších než 1 (přesvědčte se o tom volbou T_A a T_B). Je-li například $\beta = 10$, znamená to, že na přemístění 10 J tepla z chladnějšího do teplejšího místa potřebujeme práci jen 1 J .



Obr. 4.4: a) Schéma cyklicky pracujícího tepelného stroje, který odporuje Thomsonovu principu. Stroj odebírá teplo ze zásobníku o teplotě T_A a plně je přeměňuje na práci $W_{vyk} = Q_A$. Takový stroj nemůže existovat. b) Schéma cyklicky pracujícího stroje, který odporuje Clausiovu principu. Stroj přijímá teplo Q_B z chladnějšího zásobníku a převádí je do teplejšího. Takový stroj nemůže existovat

V praxi se „obrácený“ Carnotův stroj používá buď jako **chladicí zařízení**, nebo jako **tepelné čerpadlo**. Účelem chladicího zařízení (chladničky, mrazícího boxu nebo klimatizace) je ochlazovat studený zásobník. Účelem tepelného čerpadla je ohřívat teplejší zásobník. Tepelná čerpadla mohou například ohřívat budovy hospodárněji, než kdyby se stejné množství práce přeměnilo na teplo přímo (k ohřevu se využije nejen dodaná práce, ale i převedené teplo).

4.2 Druhá věta termodynamická

4.2.1 Slovní formulace druhé věty

Sadi Carnot byl první, kdo formuloval druhou větu.

Carnotův teorém: *Všechny tepelné stroje pracující vratně mezi stejnými tepelnými zásobníky mají stejnou účinnost bez ohledu na pracovní náplň.*

Carnot si představoval, že teplo je jistým druhem matérie, jež teče z teplejšího tělesa na chladnější, podobně jako voda teče shora dolů (a roztáčí např. mlýnské kolo). Jeho představy o teple byly mylné, a proto nebyly brány vážně. Jeho formulace účinnosti tepelného stroje se však v průběhu času ukázala jako nezpochybnitelná. Až asi za dvacet let navrhl Thomson jinou formulaci druhé věty.

Thomsonův princip: *Je nemožné sestavit takový cyklicky pracující stroj, který by plně převáděl teplo na práci, viz obr. 4.4a.*

Ještě později byla navržena další formulace druhé věty.

Clausiův princip: *Je nemožné sestavit cyklicky pracující stroj, který by pouze převáděl teplo z chladnějšího tělesa na teplejší, viz obr. 4.4b.*

Uvedené formulace jsou zobecněním naší zkušenosti. Je třeba je chápat jako axiomy, tj. tvrzení, jež se nedají dokázat. Nejzřejmější je Clausiův princip. Ten vlastně

říká, že chladnička nemůže pracovat bez přívodu elektrické energie. Carnotův princip a Thomsonův princip (viz též 4.2.4) se mohou zdát méně přirozenými. Lze však ukázat, že všechny tři principy jsou navzájem ekvivalentní.

4.2.2 Matematická formulace druhé věty – entropie

Exaktní rozbor cyklických procesů, při nichž se teplo mění v práci, nás přivádí k nové stavové veličině – entropii. Bohužel rozsah těchto skript nedovoluje, abychom úchvatnou cestu od výše napsaných slovních formulací k níže uvedené matematické formulaci být jen náznakem objasnili. Proto jen věřte, prosím, že předcházející souvisí s následujícím.

Entropii budeme značit symbolem S . Je postulována vztahy

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{vratný děj})} \quad (4.6)$$

$$\boxed{dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{nevratný děj})} \quad (4.7)$$

Rovnice (4.6) a nerovnice (4.7) jsou matematickou formulací druhé věty termodynamické. Stejně jako slovní formulace má matematická formulace povahu axiomu. Nemí tedy dokazatelná. Lze však dokázat její ekvivalenci se slovními formulacemi druhé věty (důkaz překračuje rámec skript).

Pro adiabatický systém ($\delta Q = 0$) přejdou vztahy (4.6) a (4.7) na

$$dS \geq 0 \quad [\text{ad.}] \quad (4.8)$$

Speciálním případem adiabatického systému je izolovaný systém, viz odd. 1.1. Při nevratných procesech v izolované soustavě entropie vždy roste. Po určité době se dostane systém do termodynamické rovnováhy. Entropie již nebude růst. Nabude své maximální hodnoty (viz též 4.6).

4.2.3 Obecné důsledky druhé věty

Uspořádané stavy jsou méně pravděpodobné než neuspořádané. Pamatujte si, že

entropie je mírou neuspořádanosti (chaosu) systému.

Růst entropie při nevratných procesech v adiabatické soustavě je spojen s postupným přechodem od pořádku k chaosu. Na Zemi probíhají přirozené nevratné procesy (eroze skal, výbuchy sopek, ...) vedoucí k růstu entropie. Člověk svou technologickou činností vytváří uspořádané struktury. Například z cihlářské hlíny dělá cihly, z nich staví domy. Lokálně zvyšuje uspořádanost, a tedy snižuje entropii. Tím však zvyšuje entropii svého okolí. Celková změna entropie systému a jeho okolí bude kladná. Spíše než energetická krize nás v budoucnosti čeká krize entropická (slogan energetická krize je novinářský paskvil – platí přece zákon zachování energie).

Jak jsme naznačili v úvodních řádcích této kapitoly, hovoří druhá věta o směru, kterým plyne čas. Entropie (název navrhl v r. 1850 Clausius) pochází z řeckého slova

$\tau\rho\acute{\epsilon}\pi\epsilon\iota\nu$, jež znamená *udávati směr*. Směr času je dán nerovnicí (4.8) a nelze jej obrátit. Žádná událost nenastane dvakrát.

Představme si, že sedíme u ohníčku a opékáme špekáčky. Dřevo hoří a mění se v popel. K nebi uniká dým, do okolí sálá teplo. Tuto událost nikdy nevrátíme. Můžeme sice koupit nové špekáčky, nasbírat nové větve a zapálit je. Ale svět bude jiný. Bude obsahovat popel a dým z minulého ohníčku. I kdybychom mohli za cenu nesmírných nákladů pochyťat spaliny, smísit je s popelem a vyrobit původní větve, nepomohlo by to. Při těchto procesech bychom ve světě změnili zase něco jiného. Ani my sedící u druhého ohníčku bychom nebyli stejní. Pamatovali bychom si první ohniček. Náš psychologický čas míří stejným směrem jako čas termodynamický.

4.2.4 Perpetuum mobile druhého druhu

O perpetuu mobile prvního druhu jsme mluvili v odd. 3.3.2. Je to hypotetické cyklicky pracující zařízení, jež neodebírá z okolí teplo a produkuje práci. Perpetuum mobile druhého druhu je rovněž hypotetické zařízení pracující cyklicky. Odebírá z tepelného zásobníku teplo a plně je přeměňuje na práci.

Perpetuum mobile prvního druhu narušuje zákon zachování energie. Jeho vynálezci již prakticky vyhynuli. Perpetuum mobile druhého druhu zákon zachování energie nenarušuje. Popírá však druhou větu termodynamickou. Odporuje Thomsonovu principu, viz 4.2.1, jenž vlastně říká, že perpetuum mobile druhého druhu nemůže existovat.

Jaký význam by mělo takové zařízení? Poskytlo by lidstvu zcela ekologický a dlouhodobý zdroj energie. Zdrojem by bylo teplo ukryté v mořích a oceánech. Toto teplo by bylo přeměňováno v ušlechtlejší formy energie. Nebyly by problémy s jedovatými spaliny, jaké jsou u tepelných elektráren. Nebyly by problémy s radioaktivním odpadem, jaké jsou v elektrárnách jaderných.

Vynálezci perpetua mobile druhého druhu se mezi námi, byť zřídka, stále objevují. Kdyby se jim podařilo takový stroj vyvinout, získali by nejen nehynoucí vděčnost lidstva, ale také slávu a peníze¹. Na zákon zachování energie díky školní výuce věří. Druhá věta (pokud ji znají), zákon růstu entropie, jim však nepřipadá natolik restriktivní. Domnívají se, že problémy jsou jen technické. Nevědí, že jejich vysněný stroj by popíral atribut našeho světa, směr plynoucího času.

4.3 Spojené formulace první a druhé věty termodynamické

Spojení první a druhé věty vytváří jedinečný aparát, s jehož pomocí lze odvodit řadu důsledků. Studujte, prosím, tuto partii s mimořádnou pečlivostí!

4.3.1 Helmholtzova a Gibbsova energie

V tomto oddíle zavádíme dvě nové termodynamické funkce.

¹Aby mohl vynálezce své zařízení patentovat, potřebuje získat potvrzení z některé vědecké instituce (např. ÚFCH VŠCHT), že jeho vynález je smysluplný. Jak však takové potvrzení dostat a neprozradit podstatu vynálezu, aby jej poradní badatelé neukradli?

Helmholtzova energie F (dříve též nazývaná volná energie) je definována vztahem

$$F = U - TS \quad (4.9)$$

kde U je vnitřní energie a S entropie.

Gibbsova energie G (dříve též nazývaná volná entalpie) je definována vztahem

$$G = H - TS \quad (4.10)$$

kde H je entalpie. Z těchto rovnic a definice entalpie (3.10) plyne vztah mezi F a G (dokažte jej)

$$G = F + pV \quad (4.11)$$

který je obdobou vztahu (3.10).

O fyzikálním významu stavových veličin F a G budeme mluvit v odd. 4.3.4, až budeme mít k dispozici příslušný aparát. Předesíláme, že Gibbsova energie je základní termodynamickou veličinou používanou při studiu fázových rovnováh (kap. 6) a chemických rovnováh (kap. 7).

4.3.2 Gibbsovy rovnice

Zde i v následujících oddílech, pokud nebude řečeno jinak, budeme z důvodu zjednodušení výkladu uvažovat homogenní a uzavřený systém, obsahující čistou látku nebo směs o neměnném složení. Budeme předpokládat, že systém vyměňuje s okolím jen objemovou práci a teplo a že všechny děje jsou vratné. Takový systém budeme nazývat **jednoduchým systémem**.

Dosadíme-li do první věty termodynamické za diferenciál práce diferenciál objemové práce

$$dU = \delta Q - p dV$$

a za δQ z druhé věty, rovnice (4.6), dostaneme

$$dU = TdS - p dV \quad (4.12)$$

Tento vztah se nazývá Gibbsovou rovnicí (někdy též spojenou formulací první a druhé věty termodynamické) pro vnitřní energii. Proti rovnici (3.6) má tu výhodu, že v něm vystupují jen stavové veličiny. Při použití rovnice (4.12) se nebudeme muset trápit s cestou od výchozího ke konečnému stavu systému.

Nyní odvodíme Gibbsovu rovnici pro entalpii. Z definice této veličiny

$$H = U + pV$$

plyne

$$dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp$$

Dosadíme za dU z (4.12) a dostaneme

$$dH = TdS + V dp \quad (4.13)$$

Pro Helmholtzovu a Gibbsovu energii obdobně

$$\boxed{dF = -SdT - p dV} \quad (4.14)$$

$$\boxed{dG = -SdT + Vdp} \quad (4.15)$$

Tyto rovnice dostaneme podobně jako Gibbsovu rovnici pro entalpii. Zapišeme definiční vztahy (4.9) a (4.10) v diferenciálním tvaru a dosadíme za dU z (4.12) nebo za dH z (4.13) (zkuste sami, je to lehké).

Vztahy (4.12)–(4.15) se dají snadno odvodit. Přesto doporučujeme, abyste se je naučili nazpaměť. Budeme je často používat.

4.3.3 Přirozené proměnné

Vztah (4.12) je totálním diferenciálem funkce $U = U(S, V)$. Říkáme, že S a V jsou **přirozenými proměnnými** vnitřní energie. Podobně přirozenými proměnnými entalpie jsou entropie a tlak. U Helmholtzovy energie jsou to teplota a objem a u Gibbsovy energie teplota a tlak. V odd. 4.6 ukážeme, že termodynamické veličiny jako funkce svých přirozených proměnných mají ve stavu termodynamické rovnováhy extrémy.

Pro totální diferenciál vnitřní energie jako funkce svých přirozených proměnných platí

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (4.16)$$

Porovnáním této rovnice s rovnicí (4.12) dostáváme

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

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S &= V \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S & \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -p \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S & \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V \end{aligned}$$

Zkuste odvodit tyto vztahy sami, je to velmi snadné.

4.3.4 Fyzikální význam Helmholtzovy a Gibbsovy energie

Člověku jsou blízké pojmy teplo a práce. Ty však nejsou stavovými veličinami. Proto raději počítáme s vnitřní energií, entalpií, Helmholtzovou energií a Gibbsovou energií.

Představit si však fyzikální smysl těchto veličin je obtížnější. V kap. 3 jsme ukázali, že změna vnitřní energie je rovna teplu dodanému do systému za konstantního objemu nebo práci u adiabatického děje. Změna entalpie je rovna teplu dodanému za konstantního tlaku. Čemu jsou rovny změny funkcí F a G ?

V tomto oddíle uděláme výjimku a budeme uvažovat i jinou než objemovou práci, tedy

$$\mathrm{d}W = -p \mathrm{d}V + \mathrm{d}W_{\text{jiná}}$$

Místo rovnice (4.12) nyní máme

$$\mathrm{d}U = T \mathrm{d}S - p \mathrm{d}V + \mathrm{d}W_{\text{jiná}}$$

Z definice Helmholtzovy energie (4.9) plyne

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T \mathrm{d}S - S \mathrm{d}T$$

Dosadíme za $\mathrm{d}U$

$$\mathrm{d}F = -S \mathrm{d}T - p \mathrm{d}V + \mathrm{d}W_{\text{jiná}} \quad (4.17)$$

Tento vztah je rozšířením rovnice (4.14). Při konstantní teplotě přejde na

$$\mathrm{d}F = -p \mathrm{d}V + \mathrm{d}W_{\text{jiná}} = \mathrm{d}W \quad [T] \quad (4.18)$$

Integrální tvar této rovnice je

$$\Delta F = W \quad [T] \quad (4.19)$$

Změna Helmholtzovy energie za konstantní teploty je rovna práci.

Při konstantní teplotě a objemu máme

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}W_{\text{jiná}} \quad [T, V] \quad (4.20)$$

Integrální tvar této rovnice je

$$\Delta F = W_{\text{jiná}} \quad [T, V] \quad (4.21)$$

Změna Helmholtzovy energie za konstantní teploty a objemu je rovna práci jiné než objemové. Může to být například práce elektrická.

Zcela analogicky dostaneme (zkuste sami)

$$\mathrm{d}G = -S \mathrm{d}T + V \mathrm{d}p + \mathrm{d}W_{\text{jiná}} \quad (4.22)$$

a při konstantní teplotě a tlaku

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}W_{\text{jiná}} \quad [T, p]$$

Integrální tvar této rovnice je

$$\Delta G = W_{\text{jiná}} \quad [T, p] \quad (4.23)$$

Změna Gibbsovy energie za konstantní teploty a tlaku je rovna práci jiné než objemové.

Upozorňujeme, že všechny tyto vztahy platí *jen pro vratné děje*. U nevratných dějů bude zapotřebí dodat do systému více práce než odpovídá příslušným změnám Helmholtzovy a Gibbsovy energie.

4.3.5 Maxwellovy vztahy

Nejprve malá matematická exkurze. Máme-li funkci jedné proměnné, $y = y(x)$, a změníme-li x o infinitezimálně malou hodnotu dx na $x + dx$, změní se y na $y(x + dx) = y(x) + \frac{dy}{dx}dx$, čili o diferenciál $dy = \frac{dy}{dx}dx$. Uvažujeme-li funkci dvou proměnných, $z(x, y)$, je nutné změny hodnoty této funkce způsobené změnami x a y sečíst, abychom dostali změnu z ,

$$dz = M(x, y) dx + N(x, y) dy \quad (4.24)$$

kde

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

Derivujme nyní tyto vztahy podruhé, vždy podle druhé proměnné. Dostaneme

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

Za určitých matematických předpokladů, které jsou v termodynamice splněny, platí, že u druhé parciální derivace nezáleží na pořadí diferencování. Proto (již bez zápisu argumentů funkcí N a M)

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y \quad (4.25)$$

Předpokladem platnosti tohoto vztahu je, aby výraz (4.24) vznikl diferencováním funkce $z(x, y)$; matematici přesněji říkají, že musí být totálním (úplným, exaktním) diferenciálem. Pro nás to znamená, že musí být diferenciálem stavové funkce, jako je tomu v rovnicích (4.12)–(4.15).

Vztah (4.25) využijeme u Gibbsových rovnic, jež jsou speciálními případy rovnice (4.24). Postup předvedeme na rovnici (4.12). Zde U odpovídá z , S odpovídá x , V odpovídá y , T odpovídá M , a nakonec $-p$ odpovídá N . Dostaneme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (4.26)$$

Podobně z Gibbsových rovnic (4.13), (4.14) a (4.15) dostaneme (zkuste sami)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (4.27)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (4.28)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (4.29)$$

Rovnice (4.26) až (4.29) se nazývají Maxwellovými vztahy. První dva, rovnice (4.26) a (4.27), nejsou příliš užitečné a uvádíme je zde jen pro úplnost. Naopak (4.28) a (4.29) patří mezi důležité termodynamické vztahy. Nacházejí uplatnění při odvozování mnoha dalších rovnic.

4.3.6 Závislost entropie na teplotě a objemu nebo tlaku

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

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (4.30)$$

Naším cílem je nahradit derivace na pravé straně rovnice výrazy, ve kterých budou vystupovat měřitelné veličiny (teplota, tlak, objem, tepelné kapacity).

Z rovnice (4.12)

$$dU = TdS - p dV$$

plyne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (4.31)$$

Derivace na levé straně je izochorická tepelná kapacita, viz (3.15). Potom

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (4.32)$$

Dosadíme tento výsledek do (4.30) a za $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ dosadíme z Maxwellova vztahu (4.28).

Dostaneme

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (4.33)$$

Stejným způsobem dostaneme pro entropii jako funkci teploty a tlaku vztah

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (4.34)$$

Zkuste tento vztah sami odvodit. Využijte rovnic (4.13) a (4.29).

4.3.7 Vnitřní energie jako funkce T, V a entalpie jako funkce T, p

Pro vnitřní energii platí rovnice (4.12)

$$dU = TdS - p dV$$

Pracovat s vnitřní energií jako funkcí entropie a objemu je nepraktické. Mnohem výhodnější je uvažovat vnitřní energii jako funkce teploty a objemu. Jak to udělat? Dosadíme do rovnice za dS z (4.33) a dostaneme

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (4.35)$$

Na pravé straně rovnice se vyskytují jen měřitelné veličiny (tepelná kapacita a veličiny v hranaté závorce, které můžeme určit ze stavové rovnice), což je naším cílem. Z (4.35) plyne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (4.36)$$

Stejným způsobem lze provést transformaci z $H = H(S, p)$ na $H = H(T, p)$. Kombinací rovnic (4.13) a (4.34) dostáváme

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (4.37)$$

Odtud plyne

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.38)$$

4.4 Změny termodynamických veličin

V tomto oddíle se zabýváme konečnými změnami U , H , S , F , G s teplotou, tlakem a objemem. Na konci oddílu probíráme změny termodynamických veličin při vratných fázových přechodech.

4.4.1 Změna entropie s teplotou

Z rovnice (4.32) plyne

$$dS = \frac{C_V}{T} dT \quad [V] \quad (4.39)$$

Konečnou změnu entropie při změně teploty z T_1 na T_2 (za konstantního objemu) dostaneme integrací,

$$\Delta S \equiv S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad [V] \quad (4.40)$$

Abychom mohli integraci provést, musíme znát závislost izochorické tepelné kapacity na teplotě. V nejjednodušším případě je tepelná kapacita konstantní, a potom

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [V, C_V]$$

Vidíme, že entropie s rostoucí teplotou roste. To je v souladu s intuitivní představou, že s rostoucí teplotou roste neuspořádanost systému (uvědomme si, že při nízkých teplotách jsou látky v krystalickém, tedy velmi uspořádaném stavu).

Zcela analogicky dostaneme z rovnice (4.34) změnu entropie s teplotou při pevném tlaku

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad [p]$$

Je-li tepelná kapacita nezávislá na teplotě, pak

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [p, C_p]$$

4.4.2 Změna entropie s objemem

Za konstantní teploty se rovnice (4.33) zjednoduší na

$$dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad [T] \quad (4.41)$$

K určení změny entropie při změně objemu z V_1 na V_2 (za konstantní teploty)

$$\Delta S \equiv S(T, V_2) - S(T, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad [T] \quad (4.42)$$

musíme znát závislost tlaku na teplotě při pevném objemu. Tu dostaneme z příslušné stavové rovnice. Nejjednodušším případem je stavová rovnice ideálního plynu. Pro ni platí

$$p = \frac{n\mathbf{R}T}{V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{n\mathbf{R}}{V}$$

Dosadíme tento výsledek do (4.42) a po integraci dostaneme

$$\Delta S = n\mathbf{R} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad ([T], \text{ ideální plyn}) \quad (4.43)$$

Vidíme, že entropie s rostoucím objemem roste, neboť $V_2 > V_1 \Rightarrow \Delta S > 0$. To je v souladu s představou růstu entropie s rostoucí neuspořádaností. Ve velkém objemu mají molekuly více možností se nahodile rozmístit.

V případě van der Waalsova plynu máme

$$p = \frac{n\mathbf{R}T}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{n\mathbf{R}}{V - nb}$$

Dosadíme tento výsledek do (4.42) a po integraci dostaneme (zkuste sami integrovat)

$$\Delta S = n\mathbf{R} \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \quad ([T], \text{ van der Waalsův plyn}) \quad (4.44)$$

Podobně postupujeme i v případě jiných stavových rovnic.

4.4.3 Změna entropie s tlakem

Rovnice (4.34) se při konstantní teplotě zjednoduší na

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad [T] \quad (4.45)$$

Integrovaný tvar rovnice je

$$\Delta S \equiv S(T, p_2) - S(T, p_1) = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad [T] \quad (4.46)$$

K tomu, abychom mohli integrovat, potřebujeme znát závislost objemu na teplotě. Potřebujeme tedy opět stavovou rovnici. Pro ideální plyn máme

$$V = \frac{n\mathbf{R}T}{p} \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{n\mathbf{R}}{p}$$

Dosadíme tento výsledek do (4.45) a po integraci dostaneme

$$\Delta S = -n\mathbf{R} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad ([T], \text{ ideální plyn}) \quad (4.47)$$

Z rovnice plyne, že entropie ideálního plynu s rostoucím tlakem klesá.

4.4.4 Změna vnitřní energie s teplotou a objemem

Pro závislost vnitřní energie na teplotě a objemu byl v odd. 4.3.7 odvozen vztah (4.35)

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

Při konstantním objemu je $dU = C_V dT$. Pro změnu vnitřní energie s teplotou dostáváme vztah, známý již z kap. 3,

$$\Delta U \equiv U(T_2, V) - U(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad [V]$$

V nejjednodušším případě je C_V konstantní a

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) \quad [V, C_V]$$

V ostatních případech musíme znát závislost izochorické tepelné kapacity na teplotě a integrovat, viz rovnice (3.18) a (3.19).

Pro změnu vnitřní energie s objemem při konstantní teplotě plyne z (4.35)

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

Integrovaný tvar tohoto vztahu je

$$\Delta U \equiv U(T, V_2) - U(T, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad [T] \quad (4.48)$$

K tomu, abychom mohli integraci provést, musíme znát závislost tlaku na teplotě, tj. stavovou rovnici.

Nejjednodušším případem je stavová rovnice ideálního plynu, pro kterou

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \frac{n\mathbf{R}}{V} = p$$

a integrand v (4.48) je nulový. Potom

$$\Delta U = 0 \quad ([T], \text{ ideální plyn}) \quad (4.49)$$

Vnitřní energie ideálního plynu tedy nezávisí na objemu. Tento výsledek již známe z odd. 3.3.5.

Snadno se dá dokázat, že vnitřní energie ideálního plynu nezávisí ani na tlaku. Protože $U = U(T, p)$, platí (derivace složené funkce)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

U ideálního plynu je $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ a $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ je konečné. Z toho plyne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

Pro ideální plyn nezávisí U ani na p .

V případě van der Waalsovy stavové rovnice, viz (2.19), je

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nRT}{V - nb}$$

a rovnice (4.48) přejde na (zkuste sami)

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n^2 a}{V^2} dV = n^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad ([T], \text{ van der Waalsův plyn})$$

4.4.5 Změna entalpie s teplotou a tlakem

Pro závislost entalpie na teplotě a tlaku byl v odd. 4.3.7 odvozen vztah (4.38)

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

Při konstantním tlaku je $dH = C_p dT$ a pro změnu s teplotou dostáváme vztah

$$\Delta H \equiv H(T_2, p) - H(T_1, p) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad [p] \quad (4.50)$$

V nejjednodušším případě je C_p konstantní a

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) \quad [p, C_p]$$

V ostatních případech musíme znát závislost izobarické tepelné kapacity na teplotě a integrovat, viz rovnice (3.22) a (3.23)

Pro změnu s tlakem při konstantní teplotě plyne z (4.38) vztah

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad [T] \quad (4.51)$$

Jeho integrovaný tvar je

$$\Delta H \equiv H(T, p_2) - H(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad [T] \quad (4.52)$$

K tomu, abychom mohli integraci provést, musíme znát závislost objemu na teplotě, tedy stavovou rovnici.

Nejjednodušším případem je stavová rovnice ideálního plynu, pro kterou je

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

a integrand v (4.52) je nulový. Potom

$$\Delta H = 0 \quad ([T], \text{ ideální plyn}) \quad (4.53)$$

Entalpie ideálního plynu tedy nezávisí na tlaku. Snadno se dá dokázat, že entalpie ideálního plynu nezávisí ani na objemu. Dokažte to sami postupem ukázaným v odd. 4.4.4 pro vnitřní energii.

4.4.6 Změna Helmholtzovy energie s objemem a Gibbsovy energie s tlakem

Pro změnu Helmholtzovy energie s objemem při konstantní teplotě plyne z (4.14)

$$dF = -p dV \quad \implies \quad \Delta F \equiv F(T, V_2) - F(T, V_1) = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad [T] \quad (4.54)$$

což je zároveň rovno objemové práci. Pro ideální plyn máme (provedte sami)

$$\Delta F = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad ([T], \text{ ideální plyn}) \quad (4.55)$$

a pro van der Waalsův plyn (provedte sami)

$$\Delta F = nRT \ln \frac{V_1 - b}{V_2 - b} - n^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad ([T], \text{ van der Waalsův plyn}) \quad (4.56)$$

Obdobně pro změnu Gibbsovy energie s tlakem při konstantní teplotě plyne z rovnice (4.15)

$$dG = V dp \quad \implies \quad \Delta G \equiv G(T, p_2) - G(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad [T] \quad (4.57)$$

Pro ideální plyn odtud plyne

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad ([T], \text{ ideální plyn}) \quad (4.58)$$

4.4.7 Změny termodynamických veličin při vratných fázových přechodech

Vratné fázové přechody čistých látek (tání, var, sublimace, ...) probíhají při konstantní teplotě a tlaku. Budeme se jimi podrobně zabývat v kap. 6. Základními veličinami, které se při vratných fázových přechodech u čistých látek měří, jsou změna entalpie ΔH a změna objemu ΔV . Ostatní termodynamické veličiny se vyjadřují pomocí nich.

Začneme odvozením vztahu pro změnu entropie při vratném fázovém přechodu. Vyjdeme ze vzorce (4.6), jehož integrovaný tvar je

$$\Delta S = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} \quad (4.59)$$

Při konstantní teplotě platí

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \mathrm{d}Q = \frac{Q}{T} \quad ([T], \text{ vratný fázový přechod})$$

Při konstantním tlaku je teplo rovno změně entalpie, viz (3.21), a proto

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad ([T, p], \text{ vratný fázový přechod}) \quad (4.60)$$

Zde ΔH je změna entalpie při fázovém přechodu, např. entalpie tání, výparná entalpie apod.

Změnu vnitřní energie snadno dostaneme s použitím rovnice (3.10)

$$H = U + pV$$

Odtud

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - p\Delta V \quad [p]$$

Ze vztahu (4.60) a (4.10) plyne, že *změna Gibbsovy energie je při vratných fázových přechodech nulová* (zkuste sami)

$$\Delta G = 0 \quad ([T, p], \text{ vratný fázový přechod}) \quad (4.61)$$

Tento výsledek lze dokázat ještě jinak. Z rovnice (4.15) plyne

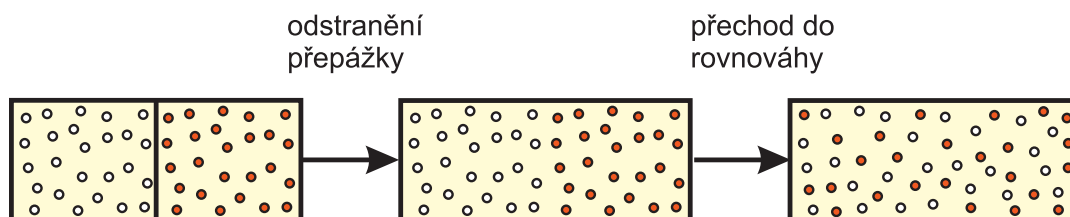
$$\mathrm{d}G = 0 \quad [T, p] \quad \implies \quad \Delta G = 0 \quad [T, p]$$

Mezi Helmholtzovou a Gibbsovou energií platí vztah (4.11)

$$F = G - pV \quad (4.62)$$

Odtud bezprostředně plyne

$$\Delta F = \Delta G - \Delta(pV) = -p\Delta V \quad [T, p] \quad (4.63)$$



Obr. 4.5: Mísení ideálních plynů

4.5 Nevratné děje

Většina vztahů uvedených v odd. 4.3 a 4.4 platí pro vratné děje. Ty jsou však v přírodě velmi vzácné. Děje probíhající kolem nás jsou až na výjimky ději nevratnými. Můžeme vůbec aparátem termodynamiky provádět výpočty těchto dějů? Můžeme. Je však třeba postupovat obezřetně.

V následujícím oddíle uvedeme příklad nevratného děje, který najde uplatnění v termodynamice roztoků. Dalšími příklady se zabýváme v magisterském kurzu.

4.5.1 Změny termodynamických veličin při mísení ideálních plynů

Mísení látek je typickým nevratným dějem. Při výpočtu změn termodynamických veličin je třeba nahradit tento děj vratnou cestou z výchozího stavu, což jsou čisté látky za dané teploty a tlaku, do konečného stavu, což je jejich směs za stejné teploty a tlaku.

Postup ukážeme na nejjednodušším příkladě mísení dvou ideálních plynů. O tom, jak se postupuje v případě reálných plynů a kapalin, se dozvíte v kap. 5. Uvažujme nádobu rozdělenou přepážkou na dvě části, viz obr. 4.5. V jedné části nádoby o objemu V_A se nachází n_A molů ideálního plynu A, ve druhé o objemu V_B je n_B molů ideálního plynu B. Oba plyny jsou drženy při stejné teplotě T a stejném tlaku p . Po odstranění přepážky se plyny po určitém čase dokonale promísí. Přitom se teplota ani tlak nezmění.

Mísení plynů můžeme rozdělit na dva dílčí děje:

- vratná expanze plynu A z objemu V_A na objem V ,
- vratná expanze plynu B z objemu V_B na objem V .

Protože plyny jsou ideální, jejich molekuly se navzájem neovlivňují a oba děje můžeme považovat za nezávislé.

Počítejme změnu entropie při tomto ději. Změna entropie s objemem je dána vztahem (4.43). Při prvním ději je

$$\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V}{V_A} \quad ([T], \text{ ideální plyn})$$

a při druhém

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V}{V_B} \quad ([T], \text{ ideální plyn})$$

Přitom platí

$$V_A = \frac{n_A R T}{p} \quad V_B = \frac{n_B R T}{p} \quad V = \frac{(n_A + n_B) R T}{p} = \frac{n R T}{p}$$

kde n je celkové látkové množství směsi. Potom

$$\Delta S_A = n_A \mathbf{R} \ln \frac{n}{n_A}, \quad \Delta S_B = n_B \mathbf{R} \ln \frac{n}{n_B} \quad ([T], \text{ ideální plyn})$$

Celková změna entropie je součtem obou dílčích změn

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = -n_A \mathbf{R} \ln \frac{n_A}{n} - n_B \mathbf{R} \ln \frac{n_B}{n} \\ &= -n_A \mathbf{R} \ln x_A - n_B \mathbf{R} \ln x_B \quad ([T, p], \text{ ideální plyn}) \end{aligned} \quad (4.64)$$

kde x_A a x_B jsou molární zlomky. Veličina ΔS , změna entropie při míšení, se nazývá **směšovací entropií**. U ideálních plynů nezávisí směšovací entropie ani na teplotě, ani na tlaku, ale jen na složení směsi. Ze vztahu (4.64) plyne, že je vždy kladná.

Vztah (4.64) lze snadno zobecnit na případ míšení k ideálních plynů

$$\Delta S = -\mathbf{R} \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i$$

případně vztaženo na jeden mol směsi²

$$\Delta S_m = -\mathbf{R} \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (4.65)$$

Stejným způsobem můžeme odvodit vztahy pro **směšovací vnitřní energii** a pro **směšovací entalpii**. Při prvním ději, expanzi plynu A z objemu V_A na objem V , jsou změny těchto veličin nulové, neboť ani vnitřní energie, ani entalpie ideálního plynu na objemu nezávisí (viz 4.4.4 a 4.4.5). Totéž platí i pro druhý děj, expanzi plynu B z objemu V_B na objem V . Proto platí

$$\Delta U_m = 0 \quad \Delta H_m = 0 \quad ([T, p], \text{ ideální plyn})$$

Při odvození **směšovací Helmholtzovy energie** a **směšovací Gibbsovy energie** využijeme tyto výsledky, definiční vztahy (4.9) a (4.10) a vztah (4.64) pro směšovací entropii ideálních plynů. Pro směšovací Helmholtzovu energii dostaneme

$$\Delta F_m = \Delta U_m - T \Delta S_m = \mathbf{R}T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad ([T, p], \text{ ideální plyn})$$

Zcela stejně dostaneme pro směšovací Gibbsovu energii

$$\Delta G_m = \mathbf{R}T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad ([T, p], \text{ ideální plyn}) \quad (4.66)$$

Pojem směšovací veličiny přesněji definujeme a rozšíříme na reálné směsi reálných látek v kap. 5. Dozvíme se, že zde odvozené vzorce platí pro tzv. ideální roztok, jehož je ideální směs ideálních plynů speciálním případem. Při míšení se molekuly reálných plynů i kapalin ovlivňují a podle povahy tohoto ovlivňování jsou směšovací termodynamické funkce větší nebo menší než v ideálním případě.

²Systematické označení této veličiny je S^M , viz rov. (5.5) a (5.7) v kap. 5.

Vzorec (4.66) spolu s (4.23) můžeme použít k odhadu minimální energie potřebné na separaci plynů při nízkých tlacích (proč ne při vysokých?³). Spojením rovnic dostaneme

$$W_{\text{jiná}} = -RT (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

kde $W_{\text{jiná}}$ je zde práce potřebná na *oddělení* složek (pozor, ta má opačné znaménko než práce na smíšení). Máme-li například 1 mol vzduchu (80 mol. % N_2 , 20 mol. % O_2) při teplotě 300 K, pak

$$W_{\text{jiná}} = -8,314 \cdot 300 \cdot (0,8 \ln 0,8 + 0,2 \ln 0,2) = 1248 \text{ J mol}^{-1}$$

Nemůže existovat žádný proces, při kterém by oddělení dusíku a kyslíku vyžadovalo menší množství energie. Například separace složek vzduchu se většinou provádí tak, že se vzduch zkapalní a pak se složky oddělí destilací. Tento postup je z energetického hlediska velmi nevhodný. Spotřeba energie je při něm mnohem vyšší než vypočtených 1248 J mol^{-1} . Jsou známy alternativní, energeticky výhodnější postupy separace dusíku a kyslíku, například ty, jež využívají membránové procesy v plynné fázi. I při nich je však spotřeba energie vyšší než 1248 J mol^{-1} .

Nacházet energeticky výhodné procesy je práce pro vynálezce. Termodynamika zde může pomoci tím, že umí posoudit, jak se spotřeba energie přiblížila nejnížší možné mezi. Vynálezce, který „objeví“ proces separace složek vzduchu vyžadující méně energie než 1248 J na jeden mol vzduchu, se buď plete, anebo je podvodníkem.

4.6 Podmínky termodynamické rovnováhy

4.6.1 Extenzivní podmínky

Pojem termodynamická rovnováha jsme zavedli v odd. 1.1.2. Nyní odvodíme termodynamická kritéria, dovolující zjistit, nachází-li se systém v rovnováze nebo mimo ni. Ukážeme, jaké podmínky platí pro vnitřní energii, Gibbsovu energii a entropii systému v rovnovážném stavu a mimo rovnováhu. Pro tyto podmínky se vžil název uvedený v nadpise, neboť uvedené veličiny jsou extenzivní. Vedle nich existují také intenzivní podmínky rovnováhy. Ty zavedeme v odd. 6.1 a budeme je využívat v kap. 6 při studiu fázových rovnováh a v kap. 7 při studiu chemických rovnováh.

Naším výchozím bodem bude nerovnice (4.7)

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (\text{nevratný děj})$$

zavedená v odd. 4.2.2. Nerovnici přepíšeme do tvaru

$$dQ < TdS$$

a za dQ dosadíme z první věty termodynamické (3.8). Dostaneme

$$dU + p dV < TdS$$

³Protože při jsme použili stavovou rovnici ideálního plynu, která za vysokých tlaků přestává platit.

neboli

$$dU < TdS - p dV \quad (\text{nevratný děj})$$

Porovnejme tuto nerovnici s rovnicí (4.12)

$$dU = TdS - p dV$$

Tato rovnice platí pro vratné procesy, jinými slovy pro procesy ve stavu termodynamické rovnováhy, a nerovnice platí mimo rovnováhu. Uvažujeme-li děje probíhající za konstantní entropie a objemu, pak

$$dU < 0 \quad ([S, V], \text{nerovnováha}) \quad (4.67)$$

$$dU = 0 \quad ([S, V], \text{rovnováha}) \quad (4.68)$$

Při nerovnovážných procesech probíhajících v uzavřeném systému za konstantní entropie a za konstantního objemu vnitřní energie klesá. Ve stavu termodynamické rovnováhy nabývá svého minima.

Tento výsledek nemá velkou praktickou důležitost, neboť termodynamické děje obvykle neprobíhají za konstantní entropie a objemu. Chemické procesy se obvykle studují v závislosti na teplotě a tlaku. Potom platí (zkuste to sami dokázat)

$$dG \leq 0 \quad [T, p] \quad (4.69)$$

přičemž znaménko nerovnosti platí pro nerovnovážné a znaménko rovnosti pro rovnovážné děje. Slovy můžeme tento vztah formulovat takto:

Gibbsova energie uzavřeného systému při nerovnovážných dějích za konstantní teploty a konstantního tlaku klesá; v rovnováze nabývá minima.

Důležitým příkladem takových dějů jsou fázové přechody (tání, var, ...). Při rovnovážných fázových přechodech platí podle (4.69) $dG = 0$, a odtud plyne

$$\Delta G = 0$$

Tento výsledek jsme odvodili jiným způsobem v 4.4.7, viz rovnice (4.61).

Pro úplnost zde ještě přepíšeme vztah (4.8)

$$dS \geq 0 \quad (\text{izolovaný systém})$$

který říká, že v izolovaném systému při nevratných dějích entropie roste a v rovnováze nabývá maxima.

Lze rovněž snadno odvodit podmínky rovnováhy pro entalpii a Helmholtzovou energii. Nemají však velký praktický význam a proto je zde neuvádíme.

4.7 Třetí věta termodynamická

Třetí věta je posledním a nejmladším postulátem termodynamiky. Byla vytvářena postupně. Z historického hlediska rozeznáváme tři formulace třetí věty: původní Nernstovu, zobecněnou Planckovu a moderní Lewisovu-Randallovu.

4.7.1 Formulace třetí věty

Na začátku 20. století měřil Richards reakční Gibbsovy energie a reakční entalpie některých chemických reakcí probíhajících v galvanických člancích. Jeho výsledků stanovených při různých (nizkých) teplotách si všiml Nernst. Na jejich základě postuloval v roce 1906 svůj „tepelný teorém“, který lze matematicky vyjádřit takto

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Slovní vyjádření: Změna entropie při libovolném vratném procesu probíhajícím při teplotě absolutní nula je nulová.

Planck rozšířil Nernstův teorém takto: Entropie každé čisté (pevné nebo kapalné) látky je při teplotě absolutní nula nulová,

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} S = 0} \quad (4.70)$$

Jaký je rozdíl mezi Nernstovou a Planckovou formulací? Nernst postuluje, že změny entropie při termodynamických dějích jsou nulové, kdežto Planck postuluje přímo nulovost entropie. V tomto smyslu je Planckova formulace širší.

Planckova formulace byla dále zpřesněna Lewisem a Randalle. Autoři předpokládají platnost vztahu (4.70) jen *pro čisté látky ve stavu dokonalého krystalu*. Na rozdíl od Planckovy představy je entropie podchlazených kapalin a skel nenulová (kladná).

4.7.2 Nedosažitelnost absolutní nuly

Formulace Lewise a Randalla byla ověřena řadou experimentů. Je považována za správné znění třetí věty termodynamické. Plyne z ní důležitý důsledek: *Konečným počtem operací (např. cyklů v nějakém chladícím zařízení) nelze nikdy dosáhnout teploty 0 K*. Lze dokázat, že tato věta a formulace Lewise-Randalla jsou ekvivalentní.

K tomu, že nulové absolutní teploty nelze dosáhnout, můžeme dospět i jinak. V odd. 4.1.2 jsme uvedli vztah (4.5) pro hospodárnost chladicího stroje. Z něj plyne

$$W = Q_B \frac{T_A - T_B}{T_B}$$

kde T_A je teplota teplejšího a T_B teplota chladnějšího zásobníku; W je práce potřebná na odvedení tepla Q_B z chladnějšího zásobníku. Je-li $T_B = 0$, je tato práce nekonečná.

4.7.3 Absolutní entropie

Jestliže známe entropii S_1 pro některý výchozí stav a hledáme entropii S_2 v konečném stavu, můžeme ji určit ze vztahu

$$S_2 = S_1 + \Delta S$$

kde ΔS je změna entropie při přechodu ze stavu 1 do stavu 2. Zvolíme vhodný sled vratných dějů vedoucí od 1 k 2 a změnu entropie určíme jako součet dílčích změn.

Jediným výchozím bodem, ve kterém známe číselnou hodnotu entropie, je krystal při teplotě 0 K, kde $S_1 = 0$. Entropii, kterou získáme na základě tohoto stavu, budeme

Tabulka 4.1: Výpočet absolutní entropie integrací od absolutní nuly

i	děj	ΔS_i
1	izobarické ohřátí krystalu z 0 K na 15 K	$\int_0^{15\text{ K}} \frac{aT^3}{T} dT = \frac{a \cdot (15\text{ K})^3}{3}$
2	izobarické ohřátí krystalu z 15 K na normální teplotu tání T_{NBT}	$\int_{15\text{ K}}^{T_{\text{NBT}}} \frac{C_{\text{pm}}^{(\text{s})}}{T} dT$
3	tání krystalu (s $\rightarrow$ l)	$\frac{\Delta_{\text{tání}} H_{\text{m}}^{\circ}}{T_{\text{NBT}}}$
4	izobarické ohřátí kapaliny na teplotu normálního bodu varu T_{NBV}	$\int_{T_{\text{NBT}}}^{T_{\text{NBV}}} \frac{C_{\text{pm}}^{(\text{l})}}{T} dT$
5	var (l $\rightarrow$ g)	$\frac{\Delta_{\text{váp}} H_{\text{m}}^{\circ}}{T_{\text{NBV}}}$
6	izobarické ohřátí plynu na teplotu T	$\int_{T_{\text{NBV}}}^T \frac{C_{\text{pm}}^{(\text{g})}}{T} dT$
7	izotermická změna tlaku z p^{st} na p	$-\mathbf{R} \ln \frac{p}{p^{\text{st}}}$

nazývat **absolutní entropií**. Cestu volíme tak, abychom měli k dispozici experimentální data potřebná při výpočtu změn entropie.

Potíže nastávají v blízkosti absolutní nuly, kde provádění experimentů naráží na značné technické potíže a je velmi nákladné. Naštěstí v oblasti teplot od 0 do asi 15 K platí velmi dobře Debyeova teorie ideálního krystalu (můžete se o ní více dozvědět na přednáškách pro specializaci fyzikální chemie), ze které pro tepelné kapacity při nízkých teplotách plyne

$$C_p \approx C_V = aT^3$$

kde a je konstanta. Z tohoto vztahu je vidět, že tepelná kapacita je při nulové teplotě rovna nule.

Postup při určování absolutní entropie vysvětlíme na příkladu výpočtu entropie 1 molu plynu při teplotě T a tlaku p . Budeme předpokládat, že v pevné fázi se látka vyskytuje v jediné krystalové modifikaci. Dále pro jednoduchost předpokládáme, že se plyn řídí stavovou rovnicí ideálního plynu. Zvolíme sled vratných cest vedoucí od ideálního krystalu při teplotě $T = 0\text{ K}$ a standardním tlaku p^{st} k ideálnímu plynu při T, p , viz tab. 4.1. Pokuste se sami určit změny entropie 1 molu látky při jednotlivých dějích a pak zkontrolujte výsledky. Závislost entropie na teplotě při konstantním tlaku je v 4.4.1, závislost na tlaku v 4.4.3 a změna entropie při fázových přechodech v 4.4.7.

Absolutní entropie je součtem jednotlivých příspěvků

$$S_{\text{m}}(T, p) = 0 + \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7 \quad (4.71)$$

Lze dokázat, že hodnota absolutní entropie je vždy kladná.

Skutečnost, že entropii lze určovat absolutně, nachází uplatnění zejména při studiu chemických rovnováh, jimiž se budeme zabývat v kap. 7.

Kapitola 5

Termodynamika směsí

V předcházejících kapitolách jsme se zabývali především chováním systémů za konstantního složení a až na výjimky (oddíl 4.5.1) jsme nevěnovali pozornost závislosti termodynamických veličin na složení. Vlastnosti čistých látek jsou dosud známy pouze pro relativně malý soubor látek. V případě směsí, jichž je mnohonásobně větší počet, jsou naše znalosti omezeny na ještě mnohem menší podíl a budeme proto většinou odkázáni na odhad jejich chování. Při popisu chování směsí budeme nejčastěji vycházet ze znalosti vlastností čistých látek. Pro přesné určení vlastností směsí (především kapalných a tuhých) pouze na základě chování čistých látek však nejsou zatím k dispozici dobře zpracované teorie.

Odhad a popis chování směsi je značně ovlivněn jejím skupenstvím. Nejjednodušeji se popisuje plynná fáze.

5.1 Termodynamický popis plyných směsí

Při popisu chování plyných směsí je výchozím (standardním) stavem čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy T a standardního tlaku p^{st} . Termodynamické veličiny příslušející tomuto standardnímu stavu označujeme horním indexem $^{\circ}$. Vztah pro výpočet termodynamické veličiny k -složkové směsi skutečných plynů za T , p , x_1 , x_2 , $\dots$, x_{k-1} zkonstruujeme takto: směs myšlenkově připravíme sledem několika dílčích kroků z výchozí situace (čisté ideální plyny za T , p^{st} v příslušných množstvích) a termodynamická veličina směsi je potom součtem hodnoty termodynamické veličiny ve výchozím stavu a příspěvků odpovídajících jednotlivým krokům. Tyto kroky jsou:

- a) smíšení těchto složek za T , p^{st} ,
- b) změna tlaku systému z p^{st} na p ,
- c) oprava ideálního chování plynu na chování reálné.

Následující výklad zaměříme na směs ideálních plynů, korekcí na reálné chování systému se budeme zabývat až v magisterském kurzu.

5.1.1 Termodynamické veličiny směsi ideálních plynů

Veličiny odpovídající směsi ideálních plynů budeme označovat horním indexem $*$. Dle učiněného předpokladu se jak čisté látky, tak i směs chovají podle stavové rovnice

ideálního plynu, takže

$$V_m^* = \frac{RT}{p} \quad (5.1)$$

Jak víme z odd. 4.5.1, je změna entalpie doprovázející směřování (směšovací entalpie) u takové směsi nulová. Z 4.4.5 zase víme, že entalpie ideálního plynu nezávisí na tlaku. Entalpie směsi ideálních plynů za teploty T , tlaku p a složení $x_1, x_2, \dots, x_{k-1}$ je potom dána pouze výchozí situací, tj. prostým součtem entalpií příslušných množství čistých ideálních plynů za T , p^{st} , neboť příspěvky ostatních kroků našeho myšlenkového schématu jsou nulové,

$$H_m^* = \sum_{i=1}^k x_i H_{mi}^{\circ}$$

Na rozdíl od směšovací entalpie je směšovací entropie nenulová (jak už víme, je vždy kladná) a pro směšování ideálních plynů je dána vztahem (4.65). Entropie ideálního plynu závisí také na tlaku, a to podle vztahu (4.47). Uvážíme-li tyto skutečnosti, dostaneme pro entropii směsi ideálních plynů konstrukci podle našeho myšlenkového schématu vztah

$$S_m^* = \sum_{i=1}^k x_i S_{mi}^{\circ} - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i - R \ln \frac{p}{p^{\text{st}}} = \sum_{i=1}^k x_i S_{mi}^{\circ} - R \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{px_i}{p^{\text{st}}} \quad (5.2)$$

Gibbsovu energii směsi ideálních plynů můžeme pak už určit snadno na základě její definiční rovnice

$$G_m^* = H_m^* - TS_m^* = \sum_{i=1}^k x_i G_{mi}^{\circ} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \frac{px_i}{p^{\text{st}}} \quad (5.3)$$

5.2 Termodynamický popis kapalných a tuhých směsí

Při popisu chování kapalných a tuhých směsí (dále pro ně budeme používat kratší název kondenzované směsi) je výchozím (standardním) stavem čistá složka ve skupenství dané směsi za teploty a tlaku soustavy.¹ Hodnoty termodynamických veličin příslušející tomuto stavu označujeme horním indexem $\bullet$. Při popisu chování skutečných kondenzovaných směsí dále využíváme modelu, který označujeme jako **ideální směr** či **ideální roztok**. Ideální směr definujeme jako takovou směr, jejíž vznik z čistých složek míšením za konstantních T , p není doprovázen žádnou objemovou změnou systému ani žádným tepelným efektem a toto platí v celém koncentračním rozsahu a v širokém oboru teplot a tlaků. K určení termodynamických veličin této modelové směsi postačuje znalost uvažovaných veličin čistých látek.

¹Za situací, kdy čistá složka v daném skupenství za teploty a tlaku soustavy neexistuje (např. NaCl (l) za běžných teplot a tlaků), je třeba pro takovou složku použít jiného standardního stavu – viz odd. 5.4.3.

5.2.1 Termodynamické veličiny ideální směsi

Pro objem, entalpii, entropii a Gibbsovu energii ideální směsi platí (srovnej se vztahy (5.1)–(5.3))

$$V_{\text{m, id. směs}} = \sum_{i=1}^k x_i V_{\text{mi}}^{\bullet} \quad (5.4)$$

$$H_{\text{m, id. směs}} = \sum_{i=1}^k x_i H_{\text{mi}}^{\bullet}$$

$$S_{\text{m, id. směs}} = \sum_{i=1}^k x_i S_{\text{mi}}^{\bullet} - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (5.5)$$

$$\begin{aligned} G_{\text{m, id. směs}} &= \sum_{i=1}^k x_i (H_{\text{mi}}^{\bullet} - T S_{\text{mi}}^{\bullet}) + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \\ &= \sum_{i=1}^k x_i G_{\text{mi}}^{\bullet} + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \end{aligned} \quad (5.6)$$

Všimněme si, že u entropie a Gibbsovy energie, na rozdíl od objemu či entalpie, vystupuje v těchto vztazích nenulový ideální směřovací člen vyjadřující nevratnost děje, kterým vznikla daná směs z čistých látek za konstantní teploty a tlaku (viz odd. 4.5.1).

5.2.2 Termodynamické veličiny reálné směsi – směšovací a dodatkové veličiny

Skutečné směsi se nechovají ideálně, a proto jsme nuceni zavést korekční členy k hodnotám termodynamických veličin určeným na základě čistých látek, tj. k hodnotám, které vypočteme pro ideální směs podle vztahů (5.4) až (5.6). Používají se dvě různá vyjádření této korekce, a to prostřednictvím **směšovací veličiny**, označované horním indexem ^M (z anglického *mixing*), nebo **dodatkové veličiny**, označované horním indexem ^E (z anglického *excess*). Uvažujeme-li libovolnou termodynamickou veličinu Y , jsou tyto veličiny definovány rovnicemi²

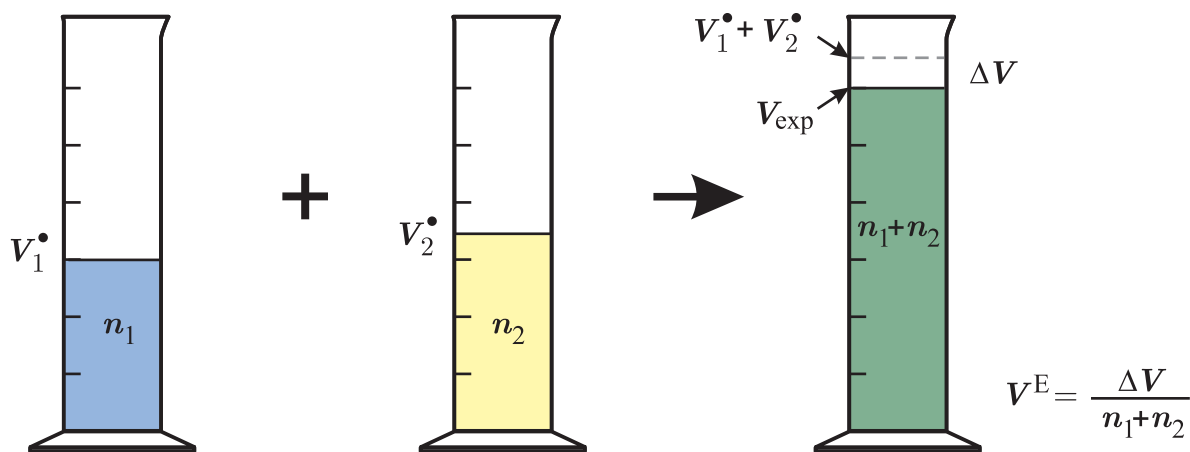
$$Y^{\text{M}} = Y_{\text{m}} - \sum_{i=1}^k x_i Y_{\text{mi}}^{\bullet} \quad (5.7)$$

$$Y^{\text{E}} = Y_{\text{m}} - Y_{\text{m, id. směs}} \quad (5.8)$$

Z (5.8) je zřejmé, že dodatkové veličiny vyjadřují přímo odchylku chování skutečné směsi od chování ideální směsi. Aplikujeme-li výše uvedené definiční rovnice např. na objem a přihlédneme-li ke vztahu (5.4), dostaneme

$$V_{\text{m}} = \sum_{i=1}^k x_i V_{\text{mi}}^{\bullet} + V^{\text{M}} = \sum_{i=1}^k x_i V_{\text{mi}}^{\bullet} + V^{\text{E}} \quad (5.9)$$

²Směšovací a dodatkové veličiny jsou *dle definice* vztaženy na 1 mol směsi, nebudeme proto u nich uvádět dolní index _m.



Obr. 5.1: Stanovení dodatkového objemu podle definice

To znamená, že směšovací a dodatkový objem jsou totožné. Je tomu tak proto, že změna objemu při vzniku ideální směsi je dle definice nulová ($\Delta V = 0$, viz. obr. 5.1). Podobný závěr platí také pro entalpii.

V případě entropie a Gibbsovy energie je však rozdíl mezi veličinou směšovací a dodatkovou, neboť ideální směšovací člen je zde nenulový. Např. u Gibbsovy energie dostaneme

$$\begin{aligned} G_m &= \sum_{i=1}^k x_i G_{mi}^* + G^M \\ &= \sum_{i=1}^k x_i G_{mi}^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i + G^E \end{aligned} \quad (5.10)$$

z něhož plyne

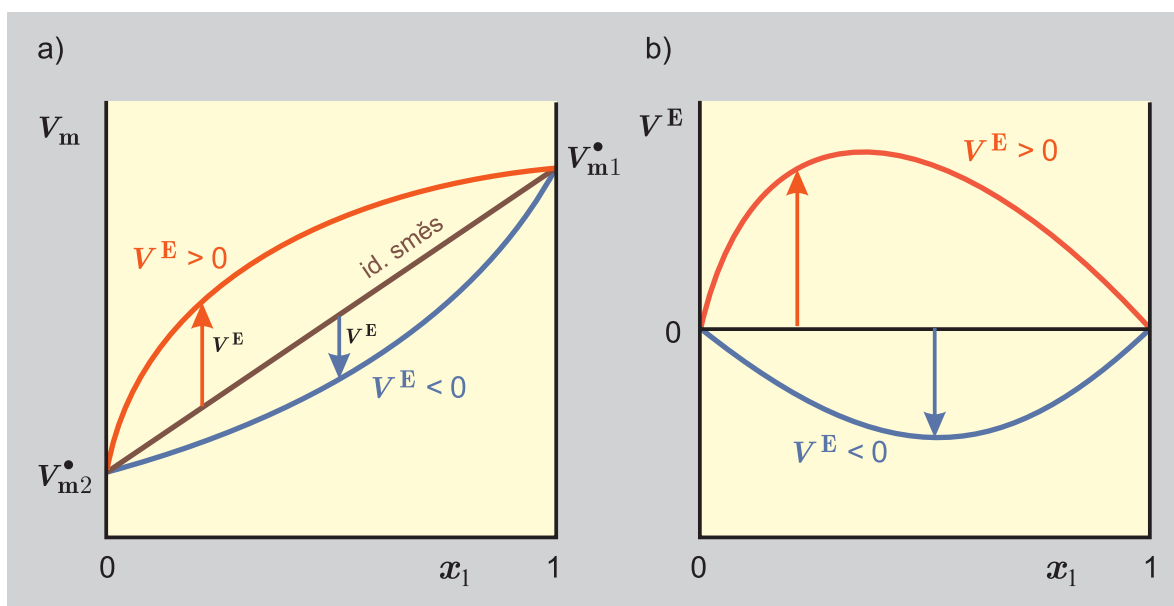
$$G^M = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i + G^E$$

Popis chování směsí prostřednictvím směšovacích a dodatkových veličin je ekvivalentní. Dále budeme však pro jednoduchost dávat přednost dodatkovým veličinám, které bezprostředně vyjadřují neidealitu dané směsi.

5.2.3 Experimentální stanovení dodatkového objemu a entalpie

Abychom si přiblížili právě definované dodatkové veličiny, seznámíme se nyní s experimentálními stanoveními dodatkového objemu a dodatkové entalpie, která lze v principu jednoduše a názorně provést. Pro jednoduchost budeme uvažovat dvousložkovou směs.

Při stanovení dodatkového objemu můžeme postupovat způsobem, který je schematicky znázorněn na obr. 5.1. V prvním odměrném válci máme látkové množství n_1 složky 1 a změříme její objem $V_1^* = n_1 V_{m1}^*$. V druhém odměrném válci máme látkové množství n_2 složky 2 a rovněž určíme její objem $V_2^* = n_2 V_{m2}^*$. Poté přelijeme např. obsah druhého válce do prvního, promícháme, vytemperujeme (teplota a tlak musí zůstat



Obr. 5.2: Závislost a) molárního objemu a b) dodatkového objemu na složení u binárního systému za konstantní teploty a tlaku

během pokusu konstantní) a změříme objem směsi $V = V_{\text{exp}}$. Pokud by se daná směs chovala ideálně, platilo by $V = V_1^\bullet + V_2^\bullet$. Odchylka od této ideální hodnoty, vztažená na 1 mol směsi, představuje právě dodatkový objem V^E , tj.

$$V^E = \frac{V - V_1^\bullet - V_2^\bullet}{n_1 + n_2} = \frac{(n_1 + n_2)V_m - n_1V_{m1}^\bullet - n_2V_{m2}^\bullet}{n_1 + n_2} = V_m - x_1V_{m1}^\bullet - x_2V_{m2}^\bullet$$

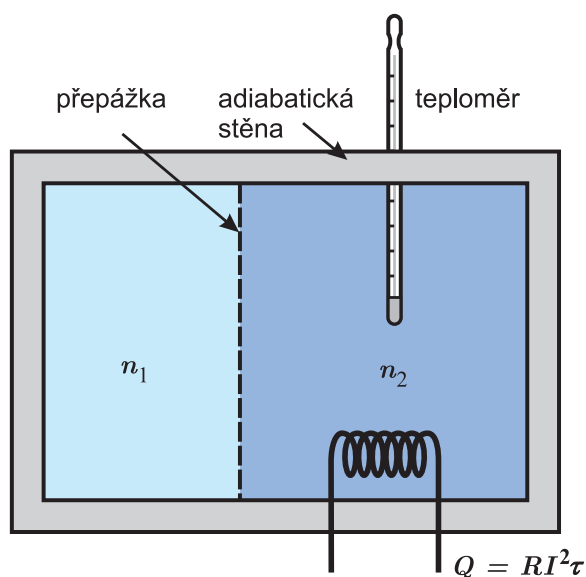
Dodatkový objem lze experimentálně stanovit také nepřímou, měřením hustot. Vyjádříme-li molární objemy v posledním vztahu pomocí hustot, dostaneme

$$V^E = \frac{M}{\rho} - x_1 \frac{M_1}{\rho_1^\bullet} - x_2 \frac{M_2}{\rho_2^\bullet}$$

kde ρ je hustota směsi, $M = x_1M_1 + x_2M_2$ je molární hmotnost směsi a $\rho_1^\bullet$, $\rho_2^\bullet$ jsou hustoty čistých látek.

Na obr. 5.2a je schematicky znázorněna závislost molárního objemu na složení u binárního systému (za konstantní teploty a tlaku). Jak již bylo řečeno, odchylka od lineární závislosti představuje dodatkový objem. Vlastní závislost dodatkového objemu na složení je uvedena na obr. 5.2b. Pokud je dodatkový objem záporný, dochází při směřování látek k objemové kontrakci – objem systému je menší než součet objemů čistých látek před smíšením. Takový případ se vyskytuje např. u směsi ethanolu s vodou za normálních teplot. Častěji se však vyskytuje opačný případ, kdy je dodatkový objem kladný.

Dodatková entalpie představuje tepelný efekt vyvolaný smíšením čistých látek za konstantní teploty a tlaku, vztažený na 1 mol výsledné směsi. Dodatkovou entalpii lze měřit v kalorimetru, jehož princip je schematicky uveden na obr. 5.3. Kalorimetrická cela je přepážkou rozdělena na dvě části, které obsahují látková množství n_1 a n_2 příslušných čistých látek. Od okolí je cela izolována adiabatickou stěnou, která nedovoluje výměnu tepla s okolím. Po vytemperování látek je přepážka mechanicky porušena



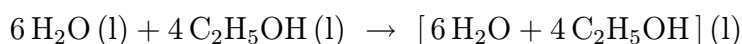
Obr. 5.3: Princip kalorimetru ke stanovení směšovacího tepla

a dojde k vzájemnému promísení látek. Směšování je doprovázeno určitým tepelným efektem, který vyvolává změnu teploty systému. Aby teplota zůstala nezměněna, je její změna kompenzována definovanou dodávkou či odběrem tepla (Q) – při endotermickém míšení elektrickým odporovým topením a při exotermickém míšení elektrickým chlazením (Peltiérův efekt). Směšovací či dodatková entalpie příslušné směsi je dána výrazem

$$H^E = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2}$$

kde $\Delta H = Q$ je vyměněná elektrická energie spojená s vyrovnáním teplot.

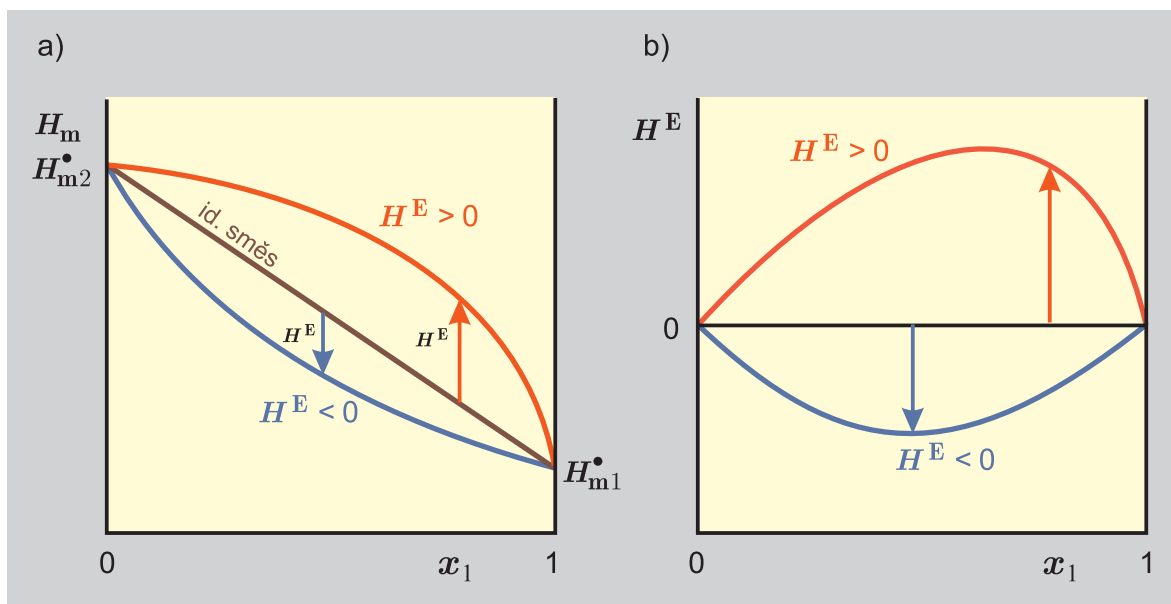
Uvažujme např. smísení 6 mol vody a 4 mol ethanolu při 25 °C a tlaku 101,325 kPa. Toto smísení je zapsáno rovnicí



Pečlivým kalorimetrickým měřením bylo zjištěno, že toto směšování vyžaduje odebrat teplo 5020 J a je tedy exotermické ($\Delta H = -5020 \text{ J}$). Dodatková entalpie bude rovna

$$H^E = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2} = -\frac{5020}{4 + 6} = -502 \text{ J mol}^{-1}. \quad (5.11)$$

Na obr. 5.4 je uvedena schematicky závislost entalpie směsi a směšovací (dodatkové) entalpie na složení u binární směsi. Z obrázku a z definice dodatkové entalpie je zřejmé, že dodatková entalpie v koncentračních krajích (pro čisté látky) je nulová. Podobně jako u dodatkového objemu se i u dodatkové entalpie setkáváme častěji se systémy vykazujícími kladné odchylky od chování ideální směsi ($H^E > 0$, endotermické míšení) než se systémy vykazujícími odchylky záporné ($H^E < 0$, exotermické míšení).



Obr. 5.4: Závislost a) molární entalpie a b) dodatkové entalpie na složení u binárního systému

5.3 Parciální molární veličiny

Termodynamické chování systému jako celku charakterizují jeho molární veličiny Y_m . K charakterizaci chování jednotlivých složek ve směsi pak termodynamika používá tzv. **parciální molární veličiny**³ $\bar{Y}_i$. V tomto oddílu se seznámíme s jejich definicí, významem a některými jejich vlastnostmi.

Každou *extenzivní* stavovou veličinu Y homogenního k -složkového systému můžeme zapsat jako funkci teploty, tlaku a látkových množství jednotlivých složek

$$Y = Y(T, p, n_1, \dots, n_k) \quad (5.12)$$

takže pro její diferenciální změnu platí

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{n}} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i \quad (5.13)$$

kde $\mathbf{n}$ ve spodním indexu naznačuje konstantní látkové množství všech složek resp. stav za konstantního složení systému. Parciální derivace vystupující ve vztahu (5.13) jsou měřítkem vlivu jednotlivých nezávislých proměnných na veličinu Y . Parciální derivace Y podle látkových množství jednotlivých složek za konstantní teploty, tlaku a množství ostatních složek se nazývají parciální molární veličiny a používá se pro ně označení

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (5.14)$$

Parciální molární veličina odráží „citlivost“ celkové veličiny vícesložkového systému na změnu obsahu dotyčné složky v systému; $\bar{Y}_i$ přímo udává změnu celkové veličiny systému

³Nepleťte si je s parciálním tlakem, který je veličinou jiného druhu, viz rov. (2.12).

Tabulka 5.1: Přírůstky objemu (ΔV) systému, který obsahuje 1 dm³ různě koncentrovaných směsí ethanolu (1) a vody (2) po přidání 0,1 mol ethanolu, a příslušné parciální molární objemy ethanolu a vody při 25 °C

x_{eth}	$\Delta V/\text{cm}^3$	$(\Delta V/\Delta n_{\text{eth}})/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	$(\Delta V/\Delta n_{\text{voda}})/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$
0,0	5,50	55,0	18,07
0,1	5,35	53,5	18,07
0,2	5,59	55,9	17,65
0,3	5,70	57,0	17,30
0,4	5,75	57,5	17,03
0,5	5,79	57,9	16,74
0,6	5,81	58,1	16,43
0,7	5,83	58,3	16,06
0,8	5,85	58,5	15,51
0,9	5,86	58,6	14,83
1,0	5,87	58,7	13,89

Y při přidání jednoho molu složky, jestliže systém je tak velký, že se jeho složení tímto přidavkem prakticky nezmění.

Abychom si přiblížili pojem parciálních molárních veličin, uvažujme jako příklad následující řadu pokusů: Odměrný válec naplníme vždy až po značku 1000 cm³ roztokem ethanolu a vody o různém složení a po vytemperování přidáme 0,1 mol ethanolu. V druhém sloupci tab. 5.1 jsou uvedeny změny objemu směsi ΔV po tomto přidání ethanolu. Do válce jsme přidávali relativně malé látkové množství ethanolu Δn_{eth} proto, aby se složení roztoku významně nezměnilo (změny jsou ve všech případech menší než $\Delta x_{\text{eth}} = 0,006$). V třetím sloupci tab. 5.1 jsou příslušné objemové změny přepočteny na přidání 1 molu ethanolu, tj. hodnoty $\Delta V/\Delta n_{\text{eth}}$. Pro zajímavost jsou uvedeny i hodnoty $\Delta V/\Delta n_{\text{voda}}$, které by byly získány analogickým přidáváním vody.

Vzhledem k relativně malým přidávkám Δn_i , hodnoty $\Delta V/\Delta n_i$ uvedené v tab. 5.1 dobře aproximují parciální molární objemy příslušných složek ve směsi, neboť

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta n_i} \approx \frac{\Delta V}{\Delta n_i} \quad (5.15)$$

Aby výsledek byl zcela přesný, museli bychom experimentálně postupovat tak, že bychom ke konečně velikému systému přidávali nekonečně malé množství i -té složky anebo přidávali 1 mol i -té složky k nekonečně velkému množství směsi.

Parciální molární veličina je *intenzivní* veličinou, vyjadřující příspěvek jednoho molu dané složky k celkové veličině směsi (při konstantním složení směsi, T a p). Prostřednictvím parciálních molárních veličin je proto možné z příspěvků jednotlivých složek snadno a exaktně zkonstruovat celkovou veličinu směsi

$$Y = \sum_{i=1}^k n_i \bar{Y}_i \quad [T, p, \text{slož.}] \quad (5.16)$$

či molární veličinu směsi

$$Y_m = \sum_{i=1}^k x_i \bar{Y}_i \quad [T, p, \text{slož.}] \quad (5.17)$$

Toto je jedna z nejdůležitějších vlastností parciálních molárních veličin a označuje se jako Eulerův vztah.

Parciální molární veličiny jsou obecně závislé na složení směsi. Jejich hodnoty reprezentují vlastnosti složek za dané situace ve směsi. Pro čistou složku i se (5.12) redukuje na

$$Y(T, p, n_i) = n_i Y_{mi}(T, p) = n_i Y_{mi}^\bullet$$

a aplikací definice (5.14) snadno odvodíme, že parciální molární veličina přechází za této situace na odpovídající molární veličinu čisté látky

$$\bar{Y}_i(x_i = 1) = Y_{mi}^\bullet \quad (5.18)$$

Definici (5.14) lze aplikovat na kteroukoli extenzivní veličinu, tj. $V, U, H, S, F, G, C_p, C_V$. Vztahy mezi parciálními molárními veličinami jsou zcela analogické vztahům mezi systémovými veličinami. Např. pro entalpii platí $H = U + pV$, a proto

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} + p \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

takže

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i + p\bar{V}_i$$

Podobně (srovnej s (4.9) a (4.10))

$$\begin{aligned} \bar{F}_i &= \bar{U}_i - T\bar{S}_i \\ \bar{G}_i &= \bar{H}_i - T\bar{S}_i = \bar{U}_i + p\bar{V}_i - T\bar{S}_i \end{aligned}$$

Vzhledem k tomu, že u stavových veličin jejich druhá smíšená derivace nezávisí na pořadí derivování, platí např. také

$$\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right) = \frac{\partial V}{\partial n_i} = \bar{V}_i \quad (5.19)$$

Stejným způsobem bychom odvodili

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} &= -\bar{S}_i \\ \left(\frac{\partial (\bar{G}_i/T)}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} &= -\frac{\bar{H}_i}{T^2} \end{aligned} \quad (5.20)$$

Z těchto vztahů je zřejmé, že k určení změn parciální molární Gibbsovy energie i -té složky s tlakem nebo teplotou potřebujeme informace o parciálním molárním objemu nebo o parciální molární entalpii této složky.

5.3.1 Určování $\bar{Y}_i$ ze závislosti $Y_m(x_1)$ u binárních směsí

Informace o chování směsi, kterou máme v praxi k dispozici, obvykle nebývá ve tvaru $Y = Y(T, p, n_1, \dots, n_k)$, ale ve formě závislosti molární veličiny Y_m směsi na teplotě, tlaku a složení. Jak v takovém případě určujeme parciální molární veličiny, si ukážeme v tomto oddíle. Pro jednoduchost omezíme veškeré úvahy na binární systém, jehož složení je vyjádřeno molárním zlomkem jedné složky, například x_1 . Potom platí $Y_m = Y_m(T, p, x_1)$, kde

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad x_2 = 1 - x_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (5.21)$$

Celková veličina systému je dána vztahem

$$Y = (n_1 + n_2) Y_m(T, p, x_1)$$

na který uplatníme definiční vztah pro parciální molární veličiny (5.14). Podle věty o derivování složených funkcí dostaneme (za předpokladu, že teplota a tlak jsou konstantní)

$$\bar{Y}_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = Y_m + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)_{n_2}$$

Ze vztahu (5.21) získáme

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1} \right)_{n_2} = \frac{1 \cdot (n_1 + n_2) - n_1 \cdot 1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{x_2}{n_1 + n_2}$$

Spojením posledních dvou rovnic dostaneme

$$\boxed{\bar{Y}_1 = Y_m + x_2 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p}} \quad (5.22)$$

Pro parciální molární objem druhé složky získáme podobně

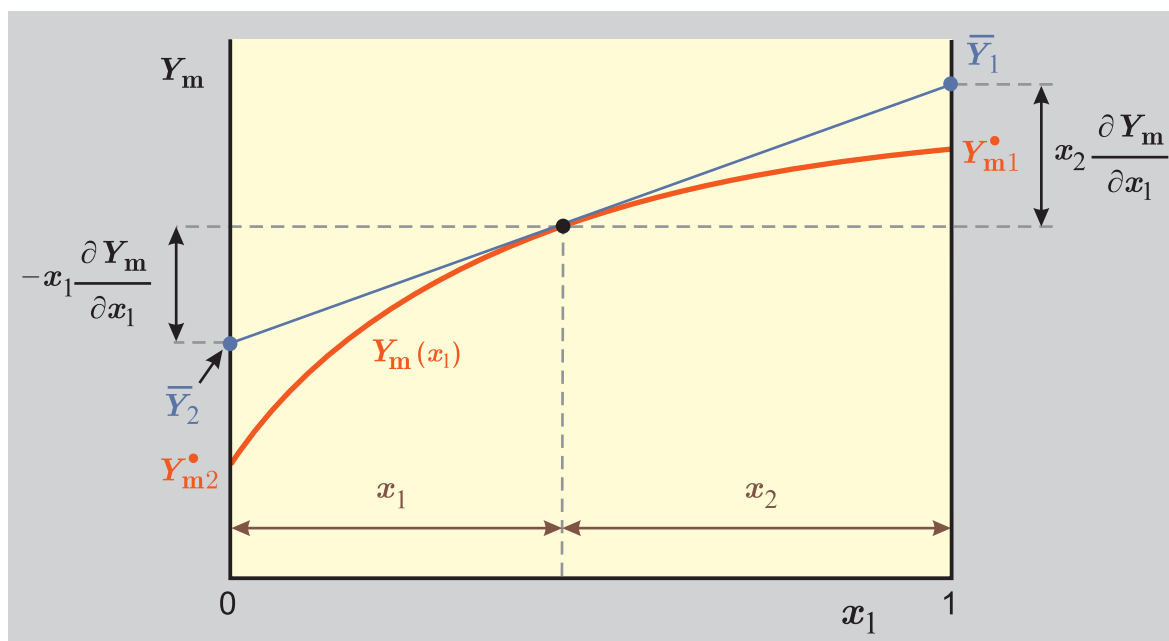
$$\bar{Y}_2 = Y_m + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

Ze vztahu (5.21) obdržíme

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1} = -\frac{n_1}{(n_1 + n_2)^2} = -\frac{x_1}{n_1 + n_2}$$

a spojením posledních dvou rovnic získáme konečný výraz

$$\boxed{\bar{Y}_2 = Y_m - x_1 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_1} \right)_{T, p}} \quad (5.23)$$



Obr. 5.5: Určování parciálních molárních veličin úsekovou metodou

Vlastní vyhodnocení parciálních molárních veličin závisí na konkrétním tvaru závislosti $Y_m = Y_m(x_1)$. V následujícím příkladu se pro názornost zaměříme na objem a pro $V_m(x_1)$ budeme uvažovat jednoduchou rovnici

$$V_m = x_1 V_{m1}^\bullet + x_2 V_{m2}^\bullet + B_V x_1 x_2$$

kde $V_{mi}^\bullet$ jsou molární objemy čistých složek za teploty a tlaku systému a B_V je parametr závislý na teplotě a tlaku. Nahradíme-li $x_2 = 1 - x_1$, můžeme snadno určit derivaci $\partial V_m / \partial x_1$ a získáme

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right) = V_{m1}^\bullet - V_{m2}^\bullet + B_V(1 - 2x_1)$$

Dosazením do vztahů (5.22) a (5.23) po malé úpravě obdržíme

$$\bar{V}_1 = V_{m1}^\bullet + (1 - x_1)^2 B_V \quad \bar{V}_2 = V_{m2}^\bullet + x_1^2 B_V$$

Pokud je směs ideální, je závislost $V_m = V_m(x_1)$ lineární ($B_V = 0$) a platí $\bar{V}_i = V_{mi}^\bullet$, tj. parciální molární objem složek není závislý na složení a je roven molárnímu objemu čisté složky.

Velmi názorné je grafické určení parciálních molárních veličin obou složek v binárním systému na základě závislosti $Y_m = Y_m(x_1)$, které je v učebnicích fyzikální chemie označováno jako **metoda úseků** – viz obr. 5.5. V tomto případě jsou parciální molární veličiny složek dány úseky, které vytíná v koncentračních krajích tečna zkonstruovaná ke křivce $Y_m = Y_m(x_1)$ v bodě odpovídajícímu x_1 . Jak obr. 5.5 jasně ukazuje, je metoda úseků přesným grafickým obrazem rovnic (5.22) a (5.23).

5.4 Parciální molární Gibbsova energie – chemický potenciál

Parciální molární Gibbsovu energii i -té složky

$$\overline{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

kterou budeme dále častěji nazývat **chemickým potenciálem i -té složky** a značit μ_i , můžeme též určit pomocí právě odvozených vztahů pro obecnou parciální molární veličinu, aplikujeme-li je na molární Gibbsovu energii. Uvažujeme-li binární systém, dostaneme podle (5.22) a (5.23)

$$\overline{G}_1 = \mu_1 = G_m + (1 - x_1) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad \overline{G}_2 = \mu_2 = G_m - x_1 \left(\frac{\partial G_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (5.24)$$

Podle toho, z jakého vyjádření molární Gibbsovy energie vyjdeme (srovnej (5.3), případně (5.10)), získáme výraz, který je určen buď pro plynnou nebo kondenzovanou fázi. Blíže se tímto budeme zabývat v následujících oddílech.

Chemický potenciál má v chemické termodynamice zcela výjimečné postavení. Jak uvidíme, chemický potenciál i -té složky ($i = 1, 2, \dots, k$) má ve všech rovnovážných fázích stejnou hodnotu. Pokud naopak fáze nejsou v rovnováze, potom v systému probíhají takové děje, které vedou k vyrovnávání chemických potenciálů. Přitom i -tá složka přechází z místa (fáze) o vyšším chemickém potenciálu μ_i do místa (fáze) o nižším potenciálu. Název chemický potenciál složky vznikl právě s ohledem na tuto důležitou vlastnost této veličiny.

Chemický potenciál je možné také definovat pomocí jiných termodynamických veličin, které charakterizují rovnováhu. Platí (všimněte si, že parciální derivace jsou za konstantních přirozených proměnných)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}}$$

Pouze v případě Gibbsovy energie je však chemický potenciál totožný s příslušnou parciální molární veličinou (která je podle definice vždy parciální derivací za konstantních $T, p, n_{j \neq i}$). U Helmholtzovy energie to už splněno není a platí

$$\overline{F}_i = \overline{G}_i - p\overline{V}_i = \mu_i - p\overline{V}_i$$

Známe-li chemické potenciály složek, získáme Gibbsovu energii systému z rovnice

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i \quad (5.25)$$

a molární Gibbsovu energii z rovnice

$$G_m = \sum_{i=1}^k x_i \mu_i$$

které odpovídají již uvedeným obecným vztahům pro parciální molární veličiny (5.16) a (5.17).

5.4.1 Chemický potenciál složky v ideální plyné směsi

Při určování chemického potenciálu složky v ideální plyné směsi budeme vycházet z rovnice pro molární Gibbsovu energii takové směsi (5.3). Pro jednoduchost budeme nejprve uvažovat pouze binární systém. Potom platí

$$G_m^* = x_1 G_{m1}^\circ + x_2 G_{m2}^\circ + \mathbf{RT} [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] + \mathbf{RT} \ln \frac{p}{p^{\text{st}}}$$

Užitím (5.24) je odtud možno odvodit (pokuste se o to!)

$$\bar{G}_1^* = \mu_1^* = G_{m1}^\circ + \mathbf{RT} \ln x_1 + \mathbf{RT} \ln \frac{p}{p^{\text{st}}} = G_{m1}^\circ + \mathbf{RT} \ln \frac{p_1}{p^{\text{st}}}$$

kde $p_1 = px_1$ je parciální tlak první složky.

Tento výsledek lze rozšířit i na k -složkovou směs, a pak pro každou složku ideální plyné směsi dostaneme

$$\begin{aligned} \bar{G}_i^* = \mu_i^* &= G_{mi}^\circ + \mathbf{RT} \ln x_i + \mathbf{RT} \ln \frac{p}{p^{\text{st}}} \\ &= G_{mi}^\circ + \mathbf{RT} \ln \frac{px_i}{p^{\text{st}}} = \mu_i^\circ + \mathbf{RT} \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \quad (\text{id. plyn}) \end{aligned} \quad (5.26)$$

kde $p_i = px_i$ je parciální tlak i -té složky v plyné směsi a $\mu_i^\circ \equiv G_{mi}^\circ$ je chemický potenciál (molární Gibbsova energie) čisté složky při teplotě T a standardním tlaku p^{st} ve stavu ideálního plynu. Za dané teploty existuje tudíž jednoznačný a relativně jednoduchý vztah mezi parciálním tlakem a chemickým potenciálem složky.

V případě směsi, která by se neřídila stavovou rovnicí ideálního plynu, by výchozí výraz pro molární Gibbsovu energii zahrnoval ještě korekční člen na reálné chování a tento by se pak po aplikaci (5.24) projevil odpovídajícím způsobem i ve vztahu pro chemický potenciál složky ve směsi. Problematikou reálných plyných směsí se budeme zabývat až v magisterském kurzu.

5.4.2 Chemický potenciál u kondenzovaných směsí – aktivita a aktivitní koeficient

Uvažujme nejdříve ideální binární směs, u které je molární Gibbsova energie dána vztahem (5.6), tj.

$$G_{m,\text{id. směs}} = x_1 \mu_1^\bullet + x_2 \mu_2^\bullet + \mathbf{RT} x_1 \ln x_1 + \mathbf{RT} x_2 \ln x_2$$

kde $\mu_i^\bullet = G_{mi}^\bullet$ jsou molární Gibbsovy energie čistých látek při teplotě a tlaku systému. Parciální molární Gibbsovu energii první složky $\bar{G}_1$, respektive chemický potenciál μ_1 , získáme aplikací vztahu (5.24) a obdržíme

$$\bar{G}_1 = \mu_1 = \mu_1^\bullet + \mathbf{RT} \ln x_1 \quad (\text{id. směs})$$

Tento výsledek lze zobecnit na vícesložkový systém, a pak pro každou složku ideální směsi platí

$$\boxed{\bar{G}_i = \mu_i = \mu_i^\bullet + \mathbf{RT} \ln x_i \quad (\text{id. směs})} \quad (5.27)$$

Rovnice (5.27) nám ukazuje, jak se mění chemický potenciál i -té složky se složením směsi. Uvedený velmi jednoduchý vztah je však platný pouze u ideální směsi a vycházíme-li z Gibbsových energií čistých látek.

Uvažujeme-li reálnou směs (5.10), dostaneme pro chemický potenciál první složky komplikovanější vzorec

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1^\bullet + RT \ln x_1 + \left[G^E + x_2 \left(\frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] \\ &= \mu_1^\bullet + RT \ln x_1 + \bar{G}_1^E\end{aligned}$$

kde $\bar{G}_1^E$ (parciální molární dodatková Gibbsova energie) představuje příspěvek neideálního chování dané směsi k chemickému potenciálu první složky. Zobecněný výsledek pro i -tou složku v k -složkové směsi je

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i + \bar{G}_i^E \quad (5.28)$$

Aby bylo možné zapsat výše uvedenou rovnici pro chemický potenciál složky v reálné směsi formálně stejně jako v případě směsi ideální (5.27), zavádí se v termodynamice pomocná veličina zvaná **aktivita** složky a_i ,

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln a_i} \quad (5.29)$$

Porovnáním (5.29) s (5.27) vidíme, že v případě ideální směsi je takto definovaná pomocná veličina totožná s molárním zlomkem,

$$a_i = x_i \quad [\text{id. směs}] \quad (5.30)$$

V reálné směsi je pak aktivita vyjadřována jako součin molárního zlomku x_i a korekčního faktoru γ_i , který nazýváme **aktivitní koeficient**,

$$\boxed{a_i = x_i \gamma_i} \quad (5.31)$$

Z definice aktivitního koeficientu (5.31) a rovnice (5.30) je zřejmé, že v ideální směsi jsou hodnoty γ_i identicky rovny jedné. Odchytky aktivitních koeficientů od jednotky v reálné směsi jsou pak mírou neidealit systému. Dosazením (5.31) do (5.29) a následným porovnáním s (5.28) dostaneme jednak vyjádření chemického potenciálu složky ve směsi prostřednictvím jejího aktivitního koeficientu, jednak vztah mezi aktivitním koeficientem a dodatkovou Gibbsovou energií

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^\bullet + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \\ \bar{G}_i^E &= RT \ln \gamma_i\end{aligned} \quad (5.32)$$

Vyjádření chemického potenciálu složky v kondenzované směsi prostřednictvím pomocných veličin aktivity a aktivitního koeficientu přináší výhody zejména při formálním popisu i praktických výpočtech fázových a chemických rovnováh. Těchto výhod využijeme v následujících kapitolách, pojednávajících o těchto rovnováhách.

Uvědomme si, že hodnoty aktivity i aktivitního koeficientu jsou vztaženy ke zvolenému standardnímu stavu, od něhož jsme při vyjádření termodynamických vlastností (a tedy i chemického potenciálu) vyšli. Standardním stavem, na němž jsme stavěli náš popis kondenzovaných směsí a pro který platí dosud odvozené vztahy, byla *čistá složka ve skupenství dané směsi, při teplotě a tlaku systému* ($\bullet$). Obecně můžeme však aktivitu definovat následující rovnicí

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (5.33)$$

kde μ_i° je chemický potenciál složky v (libovolně) zvoleném standardním stavu, od něhož při popisu vycházíme. Jak je vidět z této rovnice, aktivita představuje alternativní *bezrozměrnou* míru rozdílu $\mu_i - \mu_i^\circ$. Je zřejmé, že pokud se složka nachází ve svém standardním stavu, je $a_i = 1$.

Abychom si dále přiblížili pojem aktivity, aplikujme její obecnou definici na složku v plynné směsi. Vyjádření aktivity složky v plynné směsi pomocí přímo měřitelných veličin budeme potřebovat např. při výpočtu chemických rovnováh plyných systémů. Vhodným standardním stavem pro tuto situaci je *čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty systému T a standardního tlaku p^{st}* ($\circ$). Porovnáním (5.33) a (5.26) dostaneme pro aktivitu složky v ideální směsi ideálních plynů

$$a_i = \frac{px_i}{p^{\text{st}}} = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \quad (\text{id. plyn}) \quad (5.34)$$

Vidíme, že aktivita je v tomto případě dána jednoduše poměrem parciálního tlaku složky a tlaku standardního.

5.4.3 Standardní stav nekonečného zředění

Standardní stav *čistá složka za teploty T a tlaku p systému* a model ideální směsi, z nichž jsme až dosud vycházeli při popisu kondenzovaných směsí, jsou velmi názorné, bohužel ale s nimi nevystačíme ve všech případech. Za situací, kdy čistá složka v daném skupenství za teploty a tlaku soustavy neexistuje (např. $\text{NaCl}(l)$ či $\text{H}_2(l)$ za běžných teplot a tlaků), $\mu_i^\bullet$ nelze určit a pro popis chování takové složky (např. ve vodném roztoku) je nutné použít jiného standardního stavu. Abychom objasnili, jak se v takových případech v termodynamice postupuje, podívejme se na obr. 5.6, který zobrazuje závislost chemického potenciálu složky na složení v souřadnicích μ_i a $\ln x_i$ pro dva idealizované a jeden reálný případ.

Závislost A, odpovídající modelu ideální směsi (5.27)

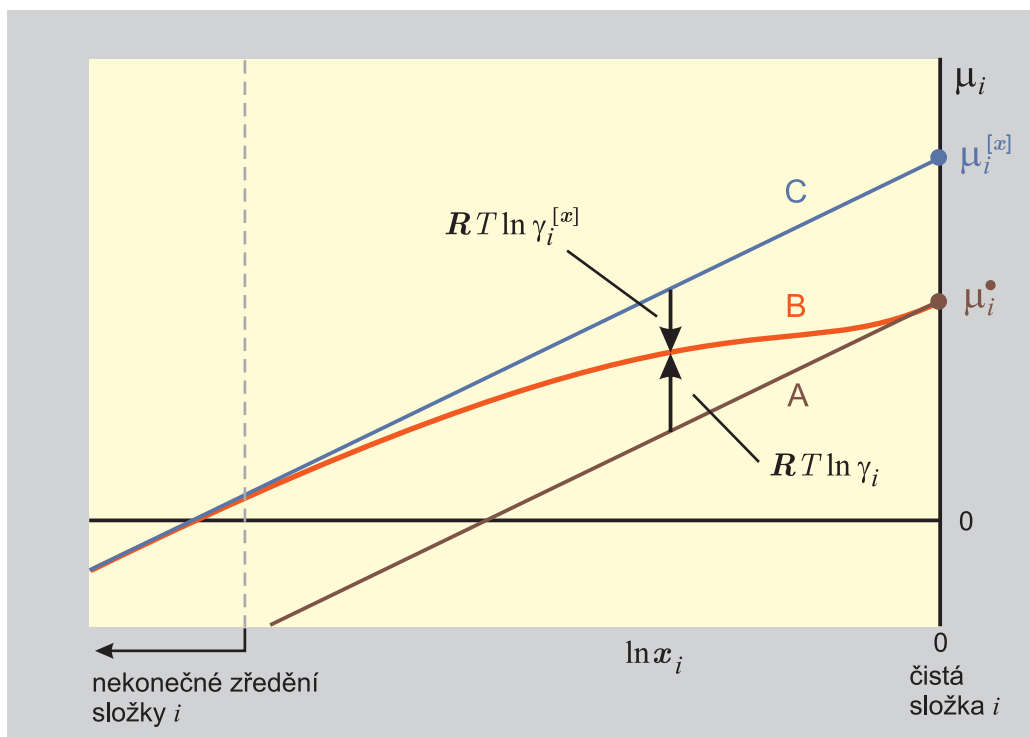
$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i \quad (\text{id. směs})$$

je v souřadnicích použitých na obr. 5.6 lineární (směrnice je RT), přičemž pro $\ln x_i = 0$ (tj. pro čistou složku i , neboť $x_i = 1$) je chemický potenciál roven $\mu_i^\bullet = G_{mi}^\bullet$.

Křivka B na obr. 5.6 odpovídá chemickému potenciálu složky reálné směsi a jeho závislost na složení vystihuje vztah (5.32)

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (5.35)$$

Z uvedeného grafu je zřejmé, jak dodatkový člen ($RT \ln \gamma_i$) koriguje průběh chemického potenciálu oproti průběhu u ideální směsi. Největší odchylky od ideálního chování se



Obr. 5.6: Závislost chemického potenciálu na složení pro reálně se chovající roztok (B) a pro dva idealizované modely (A, C)

obvykle projevují při nízkém x_i a klesají k nule, když se složení systému blíží k čisté složce (tj. $x_i \rightarrow 1$ a $\gamma_i \rightarrow 1$). V oblasti nízkých koncentrací složky ($x_i \rightarrow 0$) se již dodatkový člen nemění a závislost B je za těchto podmínek prakticky rovnoběžná se závislostí, která odpovídá ideální směsi. Právě tato skutečnost dovoluje vyjádřit koncentrační závislost chemického potenciálu složky následujícím alternativním způsobem

$$\mu_i = \mu_i^{[x]} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^{[x]} \quad (5.36)$$

Jak je vidět z obr. 5.6, vyjádření chemického potenciálu (5.36) je provedeno relativně vzhledem k lineární závislosti C

$$\mu_i = \mu_i^{[x]} + RT \ln x_i \quad (5.37)$$

jež představuje extrapolaci chování skutečného roztoku z oblasti nekonečného zředění složky. Extrapolovaná hodnota chemického potenciálu $\mu_i^{[x]}$ z oblasti nekonečného zředění složky i na $x_i = 1$ odpovídá při tomto popisu standardnímu chemickému potenciálu a příslušný (extrapolovaný) standardní stav se označuje jako **standardní stav nekonečného zředění**.

Velkou výhodou vyjádření chemického potenciálu podle této druhé alternativy je skutečnost, že při nízkých koncentracích můžeme pracovat s jednoduchou závislostí chemického potenciálu na složení (5.37) a vliv neideálního chování (ten je však skryt v hodnotě $\mu_i^{[x]}$) formálně zanedbat (pro hodnoty $\gamma_i^{[x]}$ platí $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^{[x]} = 1$). Při neideálním chování za vyšších koncentrací musíme k této hodnotě chemického potenciálu

připočítat korekční člen $\mathbf{RT} \ln \gamma_i^{[x]}$ – viz (5.36). Aktivitní koeficient $\gamma_i^{[x]}$ budeme označovat jako aktivitní koeficient definovaný na základě standardního stavu nekonečného zředění. Z obr. 5.6 je také zřejmé, že při každém složení platí

$$\mathbf{RT} \ln \gamma_i - \mathbf{RT} \ln \gamma_i^{[x]} = \mathbf{RT} \ln \gamma_i^\infty$$

kde γ_i^∞ je limitní aktivitní koeficient v nekonečném zředění definovaný na základě standardního stavu čistá složka za teploty a tlaku systému.

K vyjádření chemického potenciálu se používají vedle vztahu (5.36), kde jako koncentrační proměnná vystupuje molární zlomek rozpuštěné látky, ještě další vztahy s jinými koncentračními proměnnými, a to

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^{[c]} + \mathbf{RT} \ln \frac{c_i}{c^{\text{st}}} + \mathbf{RT} \ln \gamma_i^{[c]} \\ \mu_i &= \mu_i^{[m]} + \mathbf{RT} \ln \frac{m_i}{m^{\text{st}}} + \mathbf{RT} \ln \gamma_i^{[m]} \end{aligned} \quad (5.38)$$

kde c^{st} (obvykle $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$), m^{st} (obvykle $m^{\text{st}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$) jsou standardní hodnoty látkové koncentrace či molality a $\mu_i^{[c]}$ a $\mu_i^{[m]}$ jsou standardní hodnoty chemického potenciálu, který získáme extrapolací z nekonečného zředění na koncentraci $c_i = c^{\text{st}}$ či $m_i = m^{\text{st}}$. Aktivitní koeficienty $\gamma_i^{[c]}$ a $\gamma_i^{[m]}$ se označují jako aktivitní koeficienty definované pro standardní stav nekonečného zředění na bázi koncentrace či molality a je nutno je aplikovat při vyšších koncentracích rozpuštěné látky.

Jak je patrné z rovnice (5.33), výše uvedená různá vyjádření chemického potenciálu složky tedy odpovídají i různým definicím aktivity, jejichž přehled na závěr uvádíme

a_i	$=$	$x_i \gamma_i$	$(\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1)$
$a_i^{[x]}$	$=$	$x_i \gamma_i^{[x]}$	$(\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^{[x]} = 1)$
$a_i^{[c]}$	$=$	$(c_i / c^{\text{st}}) \gamma_i^{[c]}$	$(\lim_{c_i \rightarrow 0} \gamma_i^{[c]} = 1)$
$a_i^{[m]}$	$=$	$(m_i / m^{\text{st}}) \gamma_i^{[m]}$	$(\lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_i^{[m]} = 1)$

Kapitola 6

Fázové rovnováhy

Klasická termodynamika studuje systémy ve stavu termodynamické rovnováhy. Rovnovážný stav systému je charakterizován tím, že hnací síly (rozdíl teplot, tlaků, chemických potenciálů), které by mohly vyvolat nějakou makroskopickou změnu, jsou nulové, a proto všechny veličiny popisující stav systému v rovnováze mají časově stálé hodnoty. V předcházejících kapitolách jsme se dosud zabývali, až na drobné výjimky, homogenními systémy. Heterogenní systémy, obsahující více fází, jsou však neméně důležité. Jedním z úkolů termodynamiky je proto určení podmínek, za nichž mohou v takových systémech jednotlivé fáze koexistovat.

6.1 Intenzivní kritérium rovnováhy

V odd. 4.6 bylo uvedeno, že vnitřní energii, entropii a Gibbsovu energii lze použít v různých situacích jako kritéria termodynamické rovnováhy. Pro Gibbsovu energii uzavřeného systému vyměňujícího s okolím nejvýše objemovou práci bylo ukázáno, že za konstantní teploty a tlaku nabývá v rovnováze své minimální hodnoty. Jakékoliv vychýlení z rovnovážného stavu, při kterém teplota a tlak uzavřeného systému zůstávají konstantní, má tedy za následek zvýšení hodnoty Gibbsovy energie systému. Tuto vlastnost Gibbsovy energie lze zapsat ve tvaru

$$dG = 0 \quad ([T, p], \text{ rovnováha})$$

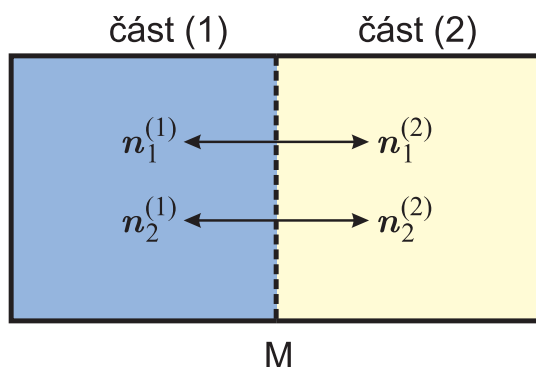
Uvedené extenzivní kritérium rovnováhy nebývá v praktických aplikacích příliš šikovné, a proto si odvodíme jiné, intenzivní kritérium, jehož pak budeme užívat jak k indikaci rovnovážného stavu, tak k výpočtům fázových rovnováh.

Uvažujme izotermicky-izobarický dvousložkový systém (viz obr. 6.1) sestávající ze dvou částí, (1) a (2), které jsou odděleny přepážkou M. Části systému reprezentují různé fáze a přepážka pak mezifázové rozhraní. O přepážce předpokládáme, že má tyto vlastnosti:

- a) je pohyblivá, což zajišťuje stejný tlak v obou částech,
- b) je tepelně vodivá, takže teplota na obou stranách je stejná,
- c) je propustná pro obě složky (1 a 2).

Změna Gibbsovy energie tohoto systému je dána součtem změn Gibbsových energií obou částí

$$dG = dG^{(1)} + dG^{(2)}$$



Obr. 6.1: K odvození intenzivního kritéria rovnováhy

Tyto změny lze vyjádřit pomocí chemických potenciálů složek rovnicí $dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$. Potom je možno uvedený vztah zapsat ve tvaru

$$dG = (\mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_2^{(1)} dn_2^{(1)}) + (\mu_1^{(2)} dn_1^{(2)} + \mu_2^{(2)} dn_2^{(2)}) \quad (6.1)$$

kde $\mu_i^{(1)}$ a $\mu_i^{(2)}$ je chemický potenciál i -té složky v první a druhé části, $dn_i^{(1)}$ a $dn_i^{(2)}$ jsou vyměněná látková množství i -té složky přes rozhraní M mezi oběma částmi. Protože se jedná o uzavřený systém, platí

$$n_1^{(1)} + n_1^{(2)} = n_1 = \text{konst} \quad \text{a} \quad n_2^{(1)} + n_2^{(2)} = n_2 = \text{konst}$$

respektive

$$dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} = 0 \quad \text{a} \quad dn_2^{(1)} + dn_2^{(2)} = 0$$

Můžeme proto ve vztahu (6.1) nahradit $dn_i^{(2)} = -dn_i^{(1)}$, čímž dostaneme pro změnu Gibbsovy energie uzavřeného binárního systému za konstantní teploty a tlaku rovnici

$$dG = (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)}) dn_1^{(1)} + (\mu_2^{(1)} - \mu_2^{(2)}) dn_2^{(1)} \quad (6.2)$$

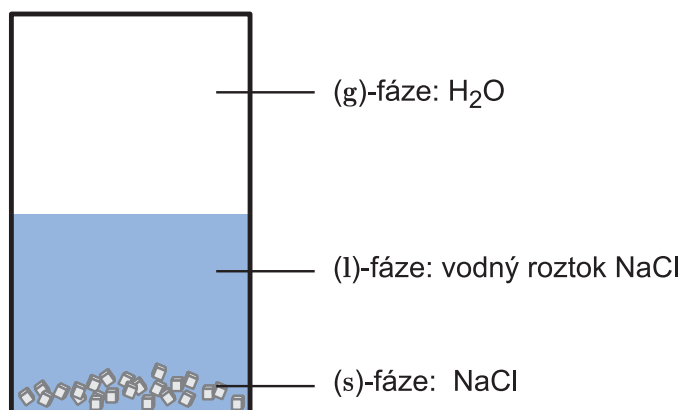
Pokud soustava není v rovnováze, mohou veličiny $dn_1^{(1)}$ a $dn_2^{(1)}$ nabývat jakýchkoliv hodnot a Gibbsova energie takového systému se může z matematického hlediska zvyšovat i snižovat. Veličiny $n_1^{(1)}$ a $n_2^{(1)}$ představují (vedle teploty a tlaku, jež jsou však konstantní) nezávisle proměnné, které určují hodnotu Gibbsovy energie systému. V rovnováze, kdy Gibbsova energie nabývá své minimální hodnoty, musí platit podmínky pro extrém, tj.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1^{(1)}} \right)_{T,p,n_2^{(1)}} = 0 \quad \text{a} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_2^{(1)}} \right)_{T,p,n_1^{(1)}} = 0$$

Ze vztahu (6.2) plyne, že tyto podmínky mohou být splněny pouze v případě, že platí

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} \quad (6.3)$$

To ovšem znamená, že chemický potenciál i -té složky musí být v obou částech systému (tj. v obou fázích) stejný. Rovněž hodnoty teploty a tlaku jsou v obou fázích stejné.



Obr. 6.2: Příklad dvousložkového třífázového systému

Tento závěr se dá zobecnit i pro k -složkový f -fázový systém. V takovém případě lze ukázat, že podmínky rovnováhy jsou určeny těmito rovnicemi

$$\begin{array}{rcl}
 T^{(1)} & = & T^{(2)} = \dots = T^{(f)} \\
 p^{(1)} & = & p^{(2)} = \dots = p^{(f)} \\
 \mu_1^{(1)} & = & \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)} \\
 \vdots & & \\
 \mu_k^{(1)} & = & \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(f)}
 \end{array} \quad (6.4)$$

Jinými slovy, jsou-li dvě nebo více fází v rovnováze, musí mít stejnou teplotu a tlak a dále chemické potenciály pro každou ze složek musí nabývat ve všech fázích stejné hodnoty.

Tyto podmínky platí i pro jednosložkový systém. V jednosložkovém systému je chemický potenciál složky roven molární Gibbsově energii, a tudíž platí

$$G_m^{(1)} = G_m^{(2)} \quad (6.5)$$

což je podmínka, která již byla dříve v odd. 4.4.7 odvozena ve tvaru

$$\Delta G = 0 \quad [T, p]$$

Při odvození podmínek (6.3) jsme předpokládali, že obě složky jsou přítomny v obou fázích. Často se vyskytují případy, že množství některé složky v určité fázi je tak malé, že její přítomnost lze jen obtížně detekovat. Jako příklad můžeme uvést systém na obr. 6.2. V tomto systému jsou dvě složky (H_2O a $NaCl$) a tři fáze:

- pevný čistý $NaCl$,
- nasycený roztok $NaCl$ ve vodě,
- parní fáze obsahující prakticky pouze vodu.

I pro tento případ lze užít kritéria (6.4), ovšem s tím rozdílem, že v platnosti zůstávají rovnosti chemických potenciálů pouze těch složek, na jejichž obsahu Gibbsova energie příslušných fází závisí. Pro soustavu na obr. 6.2 tedy platí

$$\begin{array}{ll}
 T^{(s)} = T^{(l)} = T^{(g)} & p^{(s)} = p^{(l)} = p^{(g)} \\
 \mu_{H_2O}^{(l)} = \mu_{H_2O}^{(g)} & \mu_{NaCl}^{(s)} = \mu_{NaCl}^{(l)}
 \end{array}$$

Tabulka 6.1: Charakterizace f -fázového k -složkového systému

fáze 1	fáze 2	...	fáze f
$T^{(1)}$	$T^{(2)}$	...	$T^{(f)}$
$p^{(1)}$	$p^{(2)}$	...	$p^{(f)}$
$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	...	$x_1^{(f)}$
$x_2^{(1)}$	$x_2^{(2)}$	...	$x_2^{(f)}$
$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$
$x_{k-1}^{(1)}$	$x_{k-1}^{(2)}$	...	$x_{k-1}^{(f)}$

Na závěr této části bychom chtěli upozornit, že podmínky (6.4) mohou být splněny i v případě lokálního minima či dokonce maxima Gibbsovy energie, avšak rovnováha nastává pouze v případě absolutního minima Gibbsovy energie. K určení fázové rovnováhy systému tedy obecně nestačí nalezení takového stavu, který splňuje podmínky (6.4), ale je nutno prokázat, že tomuto stavu odpovídá skutečně absolutní minimum Gibbsovy energie.

6.1.1 Gibbsův fázový zákon

Uvažujme soustavu podchycenou v tab. 6.1. Tato soustava obsahuje f fází a k složek. K charakterizaci každé fáze potřebujeme znát její teplotu, tlak a $(k - 1)$ molárních zlomků, tj. celkem $(k + 1)$ údajů. V f -fázovém systému bude celkový počet údajů $(k + 1)f$. Vzhledem k rovnovážným podmínkám, které byly odvozeny v předcházejícím oddíle, budeme však potřebovat méně údajů. Rozdíl

$$v = \left[\begin{array}{c} \text{celkový počet intenzivních údajů} \\ \text{potřebných pro určení stavu systému} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{počet vazných podmínek} \\ \text{plynoucích z rovnováhy} \end{array} \right] \quad (6.6)$$

je označován jako počet volných proměnných nebo též jako **počet stupňů volnosti** daného systému.

Rovnost teplot ve všech fázích představuje celkem $(f - 1)$ podmínek – viz soustava (6.4), podobně $(f - 1)$ podmínek plyne z rovnosti tlaků a celkem $k(f - 1)$ podmínek pro rovnost chemických potenciálů u k složek. Celkem je proto $(k + 2)(f - 1)$ rovnovážných podmínek, takže podle (6.6) bude počet stupňů volnosti

$$v = (k + 1)f - (k + 2)(f - 1) = k - f + 2 \quad (6.7)$$

Tento vztah odvodil Gibbs a je znám pod názvem **Gibbsův fázový zákon** (někdy se také používá název pravidlo).

Ukažme si jeho použití nejdříve u jednosložkového systému. V tomto případě se vztah (6.7) redukuje na

$$v = 1 - f + 2 = 3 - f$$

Nachází-li se v jednosložkovém systému pouze jedna fáze, platí $v = 2$, a ke specifikaci stavu systému musíme tedy zadat dva údaje: teplotu a tlak. Jsou-li přítomny dvě fáze, platí $v = 1$. V takovém případě postačí zadat např. pouze teplotu a příslušný rovnovážný

tlak je již určen. Jsou-li v jednosložkovém systému v rovnováze tři fáze, je počet stupňů volnosti nulový. Jak teplota, tak i tlak jsou v přítomnosti všech tří fází zcela určeny a nelze je měnit.

Velmi často zkoumáme soustavy za konstantní teploty, konstantního tlaku či konstantního složení některé z fází (např. při proměřování rozpustnosti vzduchu v různých kapalinách je složení plynné fáze zafixováno a dáno složením vzduchu, o němž předpokládáme, že je neměnné). V takových případech počet proměnných příslušně snižujeme. Proto je vhodné Gibbsův fázový zákon psát ve tvaru

$$v = k - f + 2 - C$$

kde C je počet dalších vazných podmínek, resp. počet intenzivních proměnných, jejichž hodnoty fixujeme. Vazná podmínka se uplatňuje také u systémů, ve kterých probíhá chemická reakce.

6.2 Fázové rovnováhy jednosložkových soustav

6.2.1 Fázový diagram jednosložkového systému

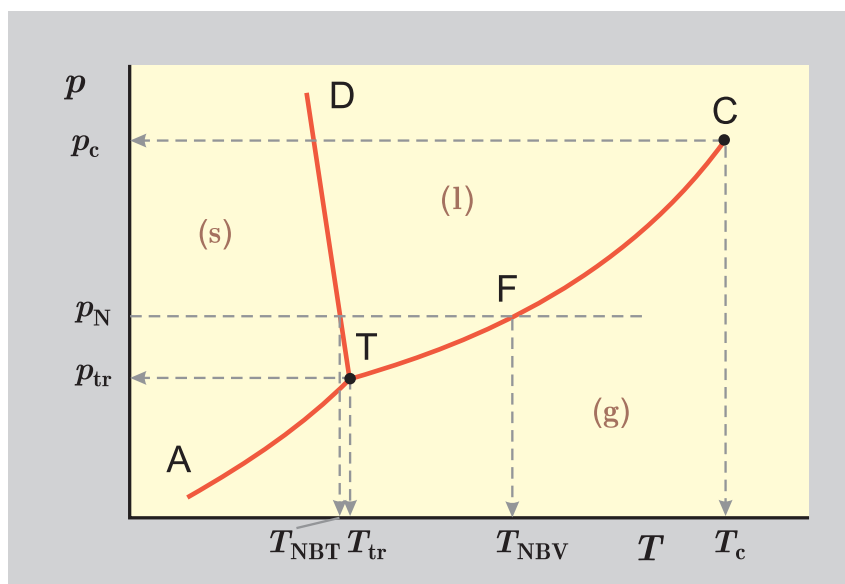
V jednosložkovém rovnovážném systému mohou z hlediska počtu fází v systému nastat tři případy:

1. Systém sestává z jediné fáze (plynné, kapalně nebo pevné), a má tudíž dva stupně volnosti, což znamená, že v určitém rozsahu můžeme teplotu i tlak nezávisle měnit. Ve fázovém diagramu jsou jednofázové oblasti znázorněny plochami.
2. V systému koexistují dvě fáze a systém má pouze jeden stupeň volnosti. Dvoufázová rovnováha je ve fázovém diagramu znázorněna křivkou a může se jednat o jednu z následujících rovnováh (g)–(l), (g)–(s), (l)–(s) nebo (s₁)–(s₂).
3. V systému jsou v rovnováze tři fáze současně (např. plynná, kapalná a pevná) a soustava nemá žádný stupeň volnosti. Třífázová rovnováha je ve fázovém diagramu znázorněna bodem (s ohledem na počet koexistujících fází je nazýván **trojným bodem**¹).

Výše uvedené tři hlavní případy je možné sledovat na obr. 6.3, který schematicky znázorňuje fázový diagram vody. Křivka AT (sublimační křivka) odpovídá rovnováze mezi pevnou a parní fází. Křivka TC přísluší rovnováze mezi kapalnou a parní fází. Tato křivka končí v kritickém bodě C (pro vodu je $T_c = 647,2$ K a $p_c = 22,1$ MPa). Při $T > T_c$ již neexistuje tlak, při němž by koexistovala kapalina s párou. Bod F odpovídá **teplotě normálního bodu varu** T_{NBV} , tj. teplotě, při níž je tlak nasycených par roven normálnímu tlaku $p_N = 101,325$ kPa. Křivka TD přísluší rovnováze mezi pevnou a kapalnou fází.² V bodě T (trojný bod), který je průsečíkem všech tří výše zmíněných rovnovážných křivek, koexistují v rovnováze současně všechny tři fáze (kapalná voda, led a vodní pára). Souřadnice trojného bodu vody jsou $T_{tr} = 273,16$ K, $p_{tr} = 611,66$ Pa.

¹Vzhledem k tomu, že realizace trojného bodu je poměrně snadná a přesně reprodukovatelná, slouží trojné body různých látek jako kalibrační teplotní standardy.

²Z průběhu této křivky je patrné, že teplota tání klesá s rostoucím tlakem, což je důsledkem anomálního chování vody; u většiny látek teplota tání s rostoucím tlakem mírně stoupá – viz též odd. 6.2.7.



Obr. 6.3: Schematický fázový diagram vody

Tento bod má fundamentální význam, neboť je používán jako základní bod mezinárodní teplotní stupnice. Jeho teplota se od normálního bodu tání T_{NBT} vody liší o 0,01 K (přesně).

V oblasti vyšších tlaků je fázový diagram vody složitější, protože led může existovat ve více pevných modifikacích. Tento jev se nazývá polymorfie a je běžný i u jiných látek.

6.2.2 Clapeyronova rovnice

V odd. 6.1 bylo ukázáno, že v rovnovážných fázích jednosložkového dvoufázového systému má molární Gibbsova energie látky stejnou hodnotu. Za konstantní teploty a tlaku, při kterých se rovnováha realizuje, platí rovnice (6.5),

$$G_{\text{m}}^{(1)} = G_{\text{m}}^{(2)} \quad (\text{rovn.})$$

Toto tvrzení můžeme rozšířit i na jednosložkové systémy o třech fázích; v třífázovém systému za konstantní teploty a tlaku pak bude platit

$$G_{\text{m}}^{(1)} = G_{\text{m}}^{(2)} = G_{\text{m}}^{(3)} \quad (\text{rovn.})$$

Stav jednosložkového jednofázového systému je určen teplotou a tlakem, tj. dvěma stupni volnosti, které jsou navzájem nezávislé. Jestliže jsou však v jednosložkovém systému dvě fáze, pak v důsledku rovnovážné podmínky, která je vyjádřena rovností molární Gibbsovy energie látky v jednotlivých fázích, systém ztrácí jeden stupeň volnosti a teplota a tlak se stávají vzájemně závislými veličinami. Jestliže bychom tedy v systému, v němž existuje rovnováha mezi dvěma fázemi, změnili teplotu při konstantním tlaku, nebo změnili tlak při konstantní teplotě, jedna z fází by vymizela. Jestliže však změníme teplotu a tlak tak, aby molární Gibbsova energie látky byla opět v obou fázích stejná (její hodnota se bude lišit od hodnoty předchozí), mohou obě fáze i nadále koexistovat.

Při teplotě T , tlaku p a za rovnováhy dvou fází platí podmínka rovnováhy daná vztahem (6.5). Má-li být rovnováha obou fází zachována, jsou možné jen takové změny teploty (dT) a tlaku (dp), které vyhovují podmínce

$$dG_m^{(1)} = dG_m^{(2)} \quad (\text{rovn.}) \quad (6.8)$$

Protože molární Gibbsova energie čisté látky je pouze funkcí T a p , můžeme podmínku (6.8) přepsat do tvaru

$$\left(\frac{\partial G_m^{(1)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G_m^{(1)}}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial G_m^{(2)}}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G_m^{(2)}}{\partial p}\right)_T dp \quad (\text{rovn.})$$

S použitím termodynamických vztahů (viz odd. 4.3.3)

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial p}\right)_T = V_m$$

dostaneme rovnici

$$-S_m^{(1)}dT + V_m^{(1)}dp = -S_m^{(2)}dT + V_m^{(2)}dp \quad (\text{rovn.})$$

z níž plyne

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{S_m^{(2)} - S_m^{(1)}}{V_m^{(2)} - V_m^{(1)}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}}S_m}{\Delta_{\text{fáz}}V_m} \quad (6.9)$$

Indexem fáz.rovn. chceme zdůraznit, že se jedná o derivaci podél rovnovážné křivky, kde je splněna podmínka rovnováhy³. Veličina $\Delta_{\text{fáz}}S_m$ představuje změnu entropie a veličina $\Delta_{\text{fáz}}V_m$ změnu objemu spojenou s přechodem 1 molu látky z fáze (1) do fáze (2). Protože se jedná o *vratný* izotermní děj za stálého tlaku, smíme $\Delta_{\text{fáz}}S_m$ nahradit vztahem (4.60)

$$\Delta_{\text{fáz}}S_m = \frac{\Delta_{\text{fáz}}H_m}{T} \quad (6.10)$$

kde $\Delta_{\text{fáz}}H_m$ odpovídá změně molární entalpie příslušné fázové přeměny (tj. vypařování, tání, sublimace, změna krystalické modifikace 1 mol látky). Dosazením vztahu (6.10) do rovnice (6.9) dostaneme obecný diferenciální vztah mezi rovnovážným tlakem a teplotou

$$\boxed{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}}H_m}{T\Delta_{\text{fáz}}V_m}} \quad (6.11)$$

který se nazývá **Clapeyronova rovnice**. Zdůrazněme, že Clapeyronova rovnice byla odvozena bez použití zjednodušujících aproximací a je tedy rovnicí exaktní. Touto rovnicí se musí řídit vzájemný vztah mezi teplotou a tlakem za rovnováhy mezi libovolnými dvěma fázemi každé čisté látky. Z geometrického hlediska vztah (6.11) udává směrnici tečny k rovnovážné křivce v p - T diagramu (obr. 6.3).

³Používá se také dolní index σ .

6.2.3 Rovnováha mezi kapalnou a parní fází, Clausiova-Clapeyronova rovnice

Obecný tvar Clapeyronovy rovnice (6.11) přejde pro případ rovnováhy mezi kapalnou (l) a parní (g) fází na vztah

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{T(V_m^{(g)} - V_m^{(l)})} \quad (6.12)$$

kde $\Delta_{\text{výp}} H_m$ je molární výparná entalpie, která je obecně závislá na teplotě. Vztah (6.12) je diferenciální rovnicí vyjadřující teplotní závislost rovnovážného tlaku par nad kapalinou. Tento rovnovážný tlak, který se nazývá **tlak nasycené páry**, budeme značit symbolem p^s .

Za předpokladu, že:

- molární objem kapalné fáze je vzhledem k molárnímu objemu parní fáze zanedbatelný ($V_m^{(g)} \gg V_m^{(l)}$), což je splněno při teplotách vzdálených od kritické teploty, tedy při teplotách kolem normální teploty varu nebo pod ní,
- chování parní fáze je dostatečně přesně popsáno stavovou rovnicí ideálního plynu ($V_m^{(g)} = RT/p$), což je aproximace rovněž zcela přijatelná při teplotách kolem normální teploty varu látky nebo pod ní,

přejde rovnice (6.12) vzhledem k identitě

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} \quad (6.13)$$

do konečného tvaru

$$\boxed{\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT^2}} \quad (6.14)$$

který se nazývá **Clausiova-Clapeyronova rovnice**.

6.2.4 Rovnice pro teplotní závislost tlaku nasycených par, výparné teplo

Abychom získali funkční závislost tlaku nasycených par na teplotě, je nutno rovnici (6.14) integrovat. Předem však musíme učinit předpoklad o teplotní závislosti molární výparné entalpie, která je obecně funkcí teploty (s rostoucí teplotou $\Delta_{\text{výp}} H_m$ obvykle klesá a při teplotě kritické je nulová).

V užším teplotním intervalu můžeme považovat $\Delta_{\text{výp}} H_m$ za konstantní a po integraci (v tomto nejjednodušším případě) dostaneme

$$\ln p^s = A - \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT} = A - \frac{B}{T}$$

kde A je integrační konstanta. Integrujeme-li rovnici (6.14) v mezích od T_1 do T_2 , získáme

$$\ln \frac{p^s(T_2)}{p^s(T_1)} = -\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Pokud předpokládáme, že závislost $\Delta_{\text{výp}}H_{\text{m}}$ na teplotě je lineární,

$$\Delta_{\text{výp}}H_{\text{m}} = b + cT$$

získáme po integraci vztah

$$\ln p^s = A - \frac{b}{RT} + \frac{c}{R} \ln T = A - \frac{B}{T} + C \ln T \quad (6.15)$$

kde $B = b/R$, $C = c/R$.

Ačkoliv rovnice (6.15) vystihuje experimentální data pro tlak nasycených par v širokém intervalu teplot, je v praxi dávana zpravidla přednost semiempirické **Antoineově rovnici**

$$\ln p^s = A - \frac{B}{T + C} \quad (6.16)$$

Konstanty Antoineovy rovnice A , B , C , stanovené zpravidla metodou nejmenších čtverců na základě experimentálních dat, jsou tabelovány pro velmi rozsáhlý soubor látek, především organických. Antoineova rovnice s dostačující přesností popisuje závislost tlaku nasycených par na teplotě v tlakovém intervalu $p^s \in (10 \text{ kPa}, 150 \text{ kPa})$.

K vystižení teplotní závislosti tlaku nasycených par v celém existenčním oboru kapaliny, tj. od teploty trojného bodu do teploty kritické, je třeba užít komplikovanějších víceparametrových rovnic.

Jak je vidět z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice, o teplotní závislosti tlaku nasycených par látky rozhoduje její výparná entalpie. Molární výparná entalpie (či méně přesně **výparné teplo**) představuje teplo, které je nutno dodat jednotkovému látkovému množství kapaliny, aby přešlo při dané teplotě a odpovídajícím rovnovážném tlaku do parní fáze. Výparné teplo je důležitou veličinou, potřebnou především při energetickém vyhodnocování dějů, při nichž dochází k vypařování nebo kondenzaci. Výparné teplo čistých látek je možno buď stanovit experimentálně kalorimetricky, což je poměrně náročné a nákladné, nebo výpočtem ze známé teplotní závislosti tlaku nasycených par. Při teplotách v okolí normálního bodu varu a nižších je možno vypočítat výparné teplo s dobrou přesností z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice (6.14)

$$\Delta_{\text{výp}}H_{\text{m}} = RT^2 \left(\frac{d \ln p^s}{dT} \right)$$

příčemž derivace $d \ln p^s / dT$ se určuje zpravidla z příslušné rovnice pro teplotní závislost tlaku nasycených par.

6.2.5 Experimentální stanovení tlaku nasycených par

Pro stanovení tlaku nasycených par se používá řada metod. Na tomto místě uvedeme jen ty nejdůležitější.

U ebulliometrické metody je měřena teplota varu v tzv. ebulliometru, který je připojen k manostatu (zařízení, které udržuje zvolený tlak). V ebulliometru je zahříván vzorek látky elektrickým topením k bodu varu. Směs vroucí kapaliny a páry omývá teploměrnou jímku s teploměrem a ten měří teplotu varu za daného tlaku. Proměřením

teploty varu za různých tlaků získáme hledanou závislost. Ebulliometrická metoda je vhodná v oboru tlaků od 10 kPa do 150 kPa.

Statická metoda spočívá v měření tlaku, který se ustaví v termostatované cele obsahující zkoumanou látku v kapalně a plynné fázi, v závislosti na teplotě. Statická metoda je principálně jednoduchá a poměrně univerzální, vyžaduje však pečlivé odplynění vzorku kapaliny (zbavení rozpuštěného vzduchu) a dokonalou evakuaci rovnovážné cely před jejím plněním.

Při saturační metodě se probublává měřené látkové množství n_{inert} inertního plynu zkoumanou látkou (kapalnou nebo pevnou), jež je umístěna v termostatovaném saturátoru. Nasycený plyn se následně vede přes vymrazovák, kde zkoumaná látka kvantitativně zkondenzuje a její množství n_1 se určí vážením nebo jinou analytickou metodou. Saturační metoda je vhodná pro oblasti nižších tlaků od 0,1 do 10 kPa. Při stanovení se vychází ze skutečnosti, že tlak nasycené páry látky v saturátoru je roven jejímu parciálnímu tlaku v plynné směsi, která opouští saturátor, tj.

$$p_1^s = p_1 = p \frac{n_1}{n_{\text{inert}} + n_1}$$

kde p je celkový tlak v systému (plyne z Raoultova zákona – viz odd. 6.3.3).

U látek, jejichž tlak nasycených par je velmi nízký, se používá efuzní (Knudsenova) metoda. Ta spočívá v měření úbytku látky z termostatovaného systému únikem (efuzí) malým otvorem do vakua. Pokud je otvor dostatečně malý, je úbytek látky úměrný tlaku nasycených par, ploše otvoru a času.

6.2.6 Rovnováha látky v pevné a plynné fázi

V případě rovnováhy pevná fáze–pára jsou rovněž splněny předpoklady, které vedly k odvození Clausiovy-Clapeyronovy rovnice (6.14). Pro teplotní závislost tlaku nasycených par nad pevnou fází (bývá též nazýván sublimačním tlakem) můžeme tedy psát

$$\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{subl}} H_m}{RT^2} \quad (6.17)$$

kde $\Delta_{\text{subl}} H_m = H_m^{(g)} - H_m^{(s)}$ je molární sublimační entalpie. Tato veličina je v trojném bodě svázána s výparnou entalpií vztahem

$$\Delta_{\text{subl}} H_m = \Delta_{\text{tání}} H_m + \Delta_{\text{vyp}} H_m$$

kde $\Delta_{\text{tání}} H_m = H_m^{(l)} - H_m^{(s)}$ je molární entalpie tání.

Vzhledem k tomu, že teplota trojného bodu je dostatečně vzdálena od teploty kritické, lze rovnici (6.17) obvykle použít, aniž bychom museli uvažovat neideální chování parní fáze. Výjimkou jsou případy, kdy látka má v trojném bodě relativně vysoký tlak, jako je tomu u CO_2 , NH_4Cl , As apod.

6.2.7 Rovnováha látky v pevné a kapalně fázi

Za rovnováhy pevná látka–kapalina se mění rovnovážný tlak s teplotou podle Clapeyronovy rovnice, kterou můžeme pro tento případ přepsat do tvaru

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_m}{T(V_m^{(l)} - V_m^{(s)})} \quad (6.18)$$

kde $\Delta_{\text{tání}}H_m$ je molární entalpie tání, $V_m^{(l)}$ a $V_m^{(s)}$ jsou molární objemy rovnovážné kapaliny a pevné látky.

Vzhledem k tomu, že tání je endotermní děj, zůstává čítec na pravé straně rovnice (6.18) vždy kladný a o tom, zda derivace $(dp/dT)_{\text{fáz.rovn.}}$ bude kladná nebo záporná, rozhoduje hodnota rozdílu $V_m^{(l)} - V_m^{(s)}$. U většiny látek je hustota pevné fáze vyšší než hustota kapaliny, tedy $V_m^{(l)} > V_m^{(s)}$, a zvýšení tlaku vede ke zvýšení teploty tání. Výjimku tvoří např. voda, galium a bismut, jejichž hustota je v kapalně fázi vyšší než ve fázi pevné; u těchto látek vede zvýšení tlaku ke snížení teploty tání. Je důležité si také uvědomit, že rozdíl molárních objemů kapaliny a pevné látky je velmi malý. Proto má derivace $(dp/dT)_{\text{fáz.rovn.}}$ v rovnici (6.18) poměrně vysokou hodnotu a teplota tání se s tlakem mění jen velmi málo (křivka TD na obr. 6.3 je velmi strmá). Např. zvýšení tlaku na desetinásobek tlaku atmosférického vede u vody ke snížení teploty tání pouze o $0,0744^\circ\text{C}$.

6.2.8 Rovnováha látky ve dvou pevných modifikacích

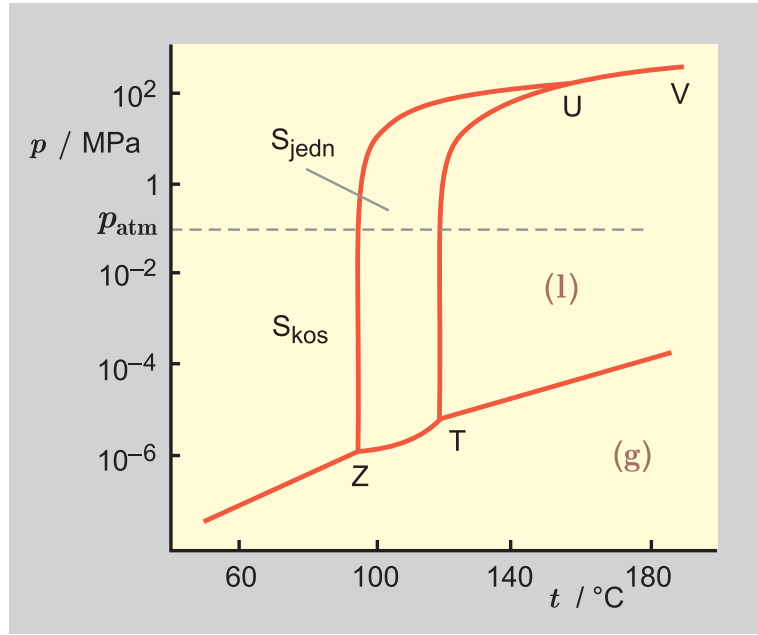
Látky mohou v pevném stavu existovat ve více modifikacích, které se liší krystalickým uspořádáním a v důsledku toho často i odlišnými fyzikálními vlastnostmi. Tomuto jevu se obecně říká **polymorfie**, u prvků pak **alotropie**. K přechodu mezi jednotlivými modifikacemi za tlaku p dochází při teplotě, při níž jsou dvě různé modifikace v rovnováze a kterou budeme označovat jako teplotu modifikační. Vliv tlaku na tuto modifikační teplotu je dán Clapeyronovou rovnicí, která má v tomto případě tvar

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{mod}}H_m}{T\Delta_{\text{mod}}V_m} = \frac{H_m^{(\beta)} - H_m^{(\alpha)}}{T(V_m^{(\beta)} - V_m^{(\alpha)})}$$

kde $H_m^{(\alpha)}$, $H_m^{(\beta)}$ jsou molární entalpie a $V_m^{(\alpha)}$, $V_m^{(\beta)}$ molární objemy látky ve fázi α a β .

Nyní se budeme zabývat přechody mezi jednotlivými pevnými fázemi. Poznamenejme, že se jedná o rovnováhu mezi kondenzovanými fázemi, kde vliv tlaku na teplotu fázového přechodu je velmi malý. Klasickým učebnicovým příkladem je fázový diagram síry (obr. 6.4). Při nevysokých tlacích je až do teploty bodu Z stálá kosočtverečná modifikace, nad touto teplotou ($t_Z = 95,4^\circ\text{C}$) až do teploty bodu T, tj. do teploty tání ($t_{\text{NBT}} = 119,3^\circ\text{C}$), je pak stálá modifikace jednoklonná.

Bod T je trojným bodem, v němž koexistuje pevná (jednoklonná), kapalná a plynná síra. Bod Z je rovněž trojným bodem, kde však koexistují dvě pevné modifikace síry (jednoklonná a kosočtverečná) a plynná síra. Teplota odpovídající modifikační přeměně kosočtverečné síry na jednoklonnou se vzrůstajícím tlakem stoupá, neboť hustota jednoklonné síry je menší než hustota síry kosočtverečné a příslušná entalpická změna je kladná. Tečna ke křivce ZU má nižší směrnici než tečna ke křivce TU, a proto se tyto křivky protínají v bodě U, který je dalším trojným bodem, v němž koexistuje síra jednoklonná, kosočtverečná a kapalná. Při tlacích vyšších než odpovídá bodu U ($p > 131\text{ MPa}$, tj. za velmi vysokých tlaků) je stálou modifikací síry kosočtverečná. Křivka UV představuje rovnováhu mezi kosočtverečnou a kapalnou sírou za vysokých tlaků.



Obr. 6.4: Fázový diagram síry

6.2.9 Vztah mezi $G_m^\bullet$ a G_m°

Pro další aplikace v oblasti fázových i chemických rovnováh budeme potřebovat vztah pro rozdíl molárních Gibbsových energií ve standardním stavu *čistá kondenzovaná látka za T a p systému* ($\bullet$) a standardním stavu *čistá látka ve stavu ideálního plynu za teploty systému a standardního tlaku p^{st}* ($\circ$). Ke vztahu pro rozdíl $G_m^\bullet - G_m^\circ$ se nejsnáze dostaneme, vyjdeme-li z podmínky rovnováhy mezi kondenzovanou (dále už konkrétně kapalnou) a plynnou fází při teplotě systému a odpovídajícím rovnovážném tlaku p^s (tlaku nasycených par), kdy platí

$$G_m^{(l)}(T, p^s) = G_m^{(g)}(T, p^s) \quad (\text{rovn.}) \quad (6.19)$$

Z obecného vztahu pro závislost Gibbsovy energie na tlaku

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m \quad (6.20)$$

plyne pro kapalnou fází

$$G_m^{(l)}(T, p) = G_m^\bullet = G_m^{(l)}(T, p^s) + \int_{p^s}^p V_m^{(l)} dp \quad (6.21)$$

a pro ideální plynnou fází

$$G_m^{(g)}(T, p^{\text{st}}) = G_m^\circ = G_m^{(g)}(T, p^s) + RT \ln \frac{p^{\text{st}}}{p^s} \quad (6.22)$$

Uvážíme-li, že molární objem kondenzované fáze je obvykle velmi malý ve srovnání s objemem plynné fáze, je ze vztahu (6.21) zřejmé, že $G_m^{(l)}(T, p) \approx G_m^{(l)}(T, p^s)$. Spojením vztahů (6.21), (6.22) a (6.19) pak dostaneme

$$G_m^\bullet - G_m^\circ = RT \ln \frac{p^s}{p^{\text{st}}} \quad (6.23)$$

6.3 Rovnováha kapalina–pára u vícesložkových systémů

Poté, co jsme se seznámili s rovnováhami v jednosložkových systémech, se dále budeme zabývat fázovými rovnováhami ve směsích. V tomto oddíle probereme rovnováhu kapalina–pára, tj. situaci, kdy za daných podmínek jsou v systému v rovnováze dvě tekuté fáze – kapalná a plynná. Tento typ rovnováhy je pro praxi velmi důležitý, neboť na rozdíl od složení kapalné a plynné fáze v rovnováze je založena destilace, hlavní separační pochod chemického průmyslu. Složení kapalné i plynné fáze zde budeme vyjadřovat molárními zlomky; abychom však nemuseli používat horní indexy – viz tab. 6.1 – budeme pro molární zlomky v parní fázi používat písmeno y , v kapalné fázi písmeno x , pro globální složení systému (bez ohledu na přítomné fáze) budeme používat písmeno Z – blíže viz odd. 6.3.2.

Podle Gibbsova fázového pravidla (6.7) platí

$$v = k - f + 2 = k - 2 + 2 = k$$

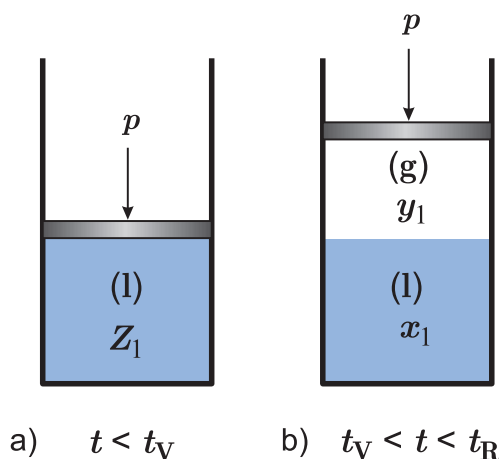
a tudíž při specifikaci systému musíme zadat u k -složkového systému k proměnných. V případě binárního systému to může být těchto šest variant: T, x_1 ; T, y_1 ; p, x_1 ; p, y_1 ; p, T ; x_1, y_1 , kde x_1 označuje molární zlomek první složky v kapalné fázi a y_1 v parní fázi. To, že je u binárního systému některá z těchto dvojic zadána, znamená, že zbývající z proměnných (T, p, x_1, y_1) jsou již touto dvojicí pevně určeny a je možné je stanovit měřením nebo výpočtem.

6.3.1 Grafické vyjádření rovnováhy kapalina–pára v binárních systémech

Vztahy mezi proměnnými T , p , x_1 , a y_1 můžeme vyjádřit prostřednictvím tabulek, diagramů či matematických vztahů. Velmi názorné je použití diagramů. Protože však máme celkem čtyři proměnné – 2 nezávislé a 2 závislé – je pro použití plošných diagramů nezbytné jednu z nezávislých proměnných (nejčastěji teplotu nebo tlak) udržovat konstantní. Z praktického hlediska je důležitější případ, kdy je udržován konstantní tlak, protože tomu obvykle odpovídají podmínky při destilaci. Z teoretického hlediska je naopak jednodušší případ, kdy je uvažována konstantní teplota.

Základní pojmy osvětlíme při popisu rovnovážného izobarického vypaření binární kapalné směsi benzenu (složka 1) a toluenu (složka 2). Uvažujme např. tlak 101,325 kPa a směs o složení 40 mol. % benzenu a 60 mol. % toluenu. Experiment můžeme realizovat na principiálně jednoduchém zařízení uvedeném na obr. 6.5 a dobře sledovat ve fázovém diagramu t – x_1 – y_1 na obr. 6.6. V tomto izobarickém diagramu vynášíme na svislou osu teplotu a na osu vodorovnou pak složení obou fází za daného konstantního tlaku.

Zkoumanou kapalnou směs zahříváme v nádobě s pohyblivým pístem, který zajišťuje konstantní tlak. Pokud je směs při nižší teplotě než je teplota varu, potom parní fáze není přítomna. Při dosažení **teploty varu** t_V (v našem případě $t_V = 95,30^\circ\text{C}$) se objeví první bublinky parní fáze (bod V na obr. 6.6); tato parní fáze má složení $y_1 = 0,619$ (bod G na obr. 6.6). Budeme-li nadále přivádět teplo do zařízení, bude se teplota dále zvyšovat a zvyšovat se bude také množství parní fáze na úkor kapalné. Složení kapalné

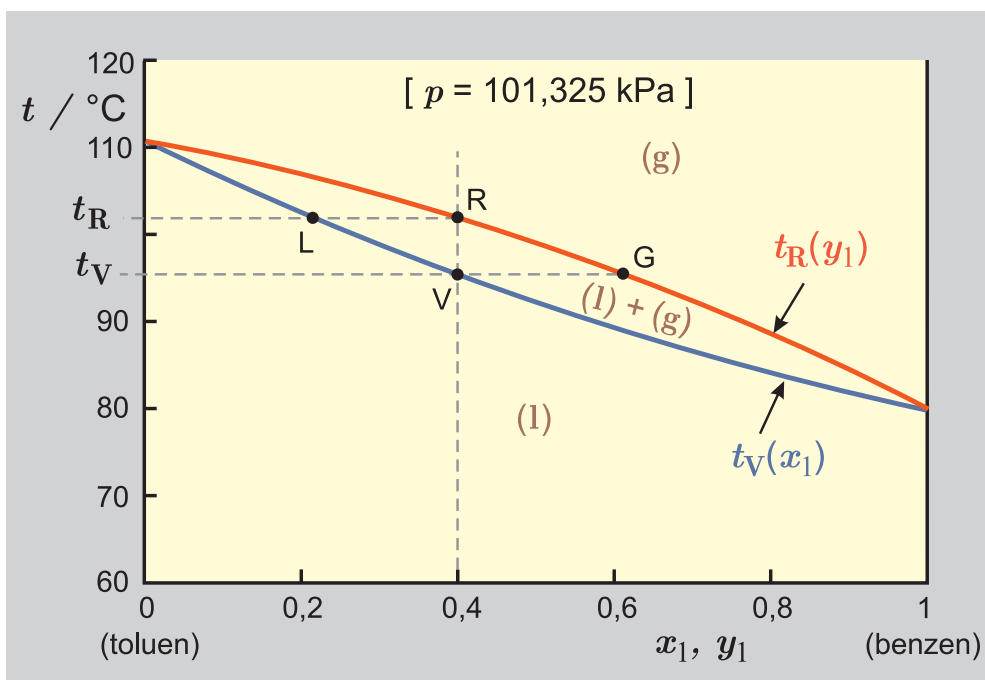
Obr. 6.5: Ke konstrukci t - x_1 - y_1 diagramu

a parní fáze se přitom bude měnit, a to složení kapalné fáze podél křivky VL a parní fáze podél křivky GR – viz obr. 6.6. Zvýšíme-li teplotu až na hodnotu t_R (tzv. **teplotu rosného bodu** $\approx 101,6^\circ\text{C}$), dosáhneme toho, že kapalná fáze zcela vymizí a parní fáze bude mít stejné složení jako měla kapalná fáze na počátku. Při $t > t_R$ již existuje směs obsahující 40 mol. % benzenu za normálního tlaku pouze v parní fázi. Všimněme si, že na rozdíl od čisté látky teplota varu směsi (s výjimkou azeotropických směsí – viz odd. 6.3.5) není totožná s teplotou rosného bodu.

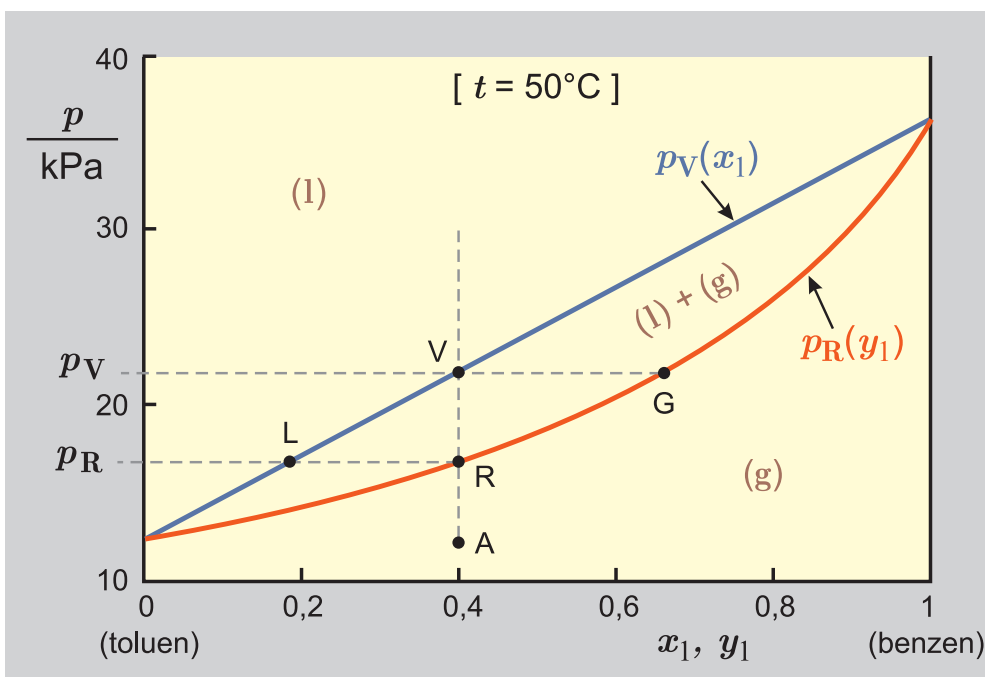
Je zřejmé, že diagram uvedený na obr. 6.6 může být zkonstruován na základě popsaných měření s řadou směsí různého výchozího složení. Krajiní body v tomto diagramu odpovídají zároveň teplotám varu čistých látek, které jsou rovny jejich rosným teplotám.

Celý diagram t - x_1 - y_1 (obr. 6.6) je rozdělen na tři části. Ve spodní části pod křivkou $t_V = t_V(x_1)$, tj. pod křivkou teplot varu, se příslušná směs nachází v kapalné fázi. V horní části nad křivkou $t_R = t_R(y_1)$, tj. nad křivkou rosných teplot, je směs za daného tlaku ve fázi parní. Uvnitř „čočkovité“ oblasti, vymezené křivkou teplot varu a rosných teplot, jsou přítomny v rovnováze dvě fáze: kapalná a parní. Složení koexistujících fází je na tomto diagramu určeno průsečíkem dané izotermy s křivkou teplot varu (x_1) a rosných teplot (y_1), protože obě fáze musí mít stejnou teplotu.

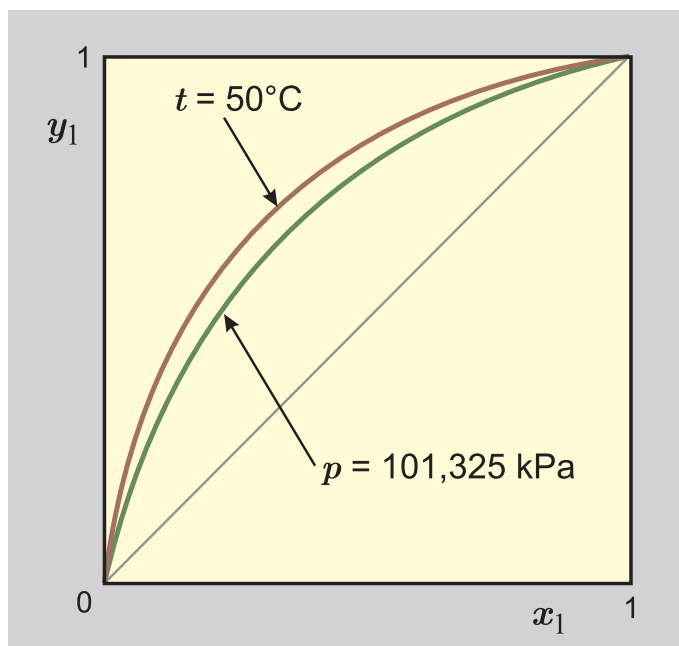
Na zařízení schematicky naznačeném na obr. 6.5 bychom také mohli získat podklady pro p - x_1 - y_1 diagram. Při takovém měření udržujeme během všech pokusů konstantní teplotu a měníme tlak působící na píst. Jako příklad uvažujme opět systém benzen (1) + toluen (2), tentokrát při teplotě 50°C . Je-li tlak pístu dostatečně velký, příslušná směs se nachází v kapalné fázi. Při snižování tlaku, tj. zvětšování objemu, zůstává v systému až do tlaku p_V pouze kapalná fáze. Tlak p_V je označován jako **tlak bodu varu** – viz obr. 6.7. Při tlaku p_V vznikne první nepatrné množství parní fáze o složení y_1 . V našem konkrétním případě pro směs benzen + toluen, která obsahuje 40 mol. % benzenu, bychom při teplotě 50°C získali hodnoty $p_V = 21,8\text{ kPa}$ a $y_1 = 0,662$ – body V a G na obr. 6.7. Při dalším zvětšování objemu se snižuje tlak a zvyšuje se množství parní fáze na úkor fáze kapalné. Po dosažení **rosného tlaku** p_R bude kapalná fáze už přítomna pouze v infinitesimálním množství a složení parní fáze bude totožné s původním složením fáze kapalné. Při tlaku menším než je rosný tlak p_R je pak v systému pouze parní fáze.



Obr. 6.6: t - x_1 - y_1 diagram u systému benzen (1) + tolueen (2) za tlaku 101,325 kPa



Obr. 6.7: p - x_1 - y_1 diagram u systému benzen (1) + tolueen (2) při teplotě 50°C

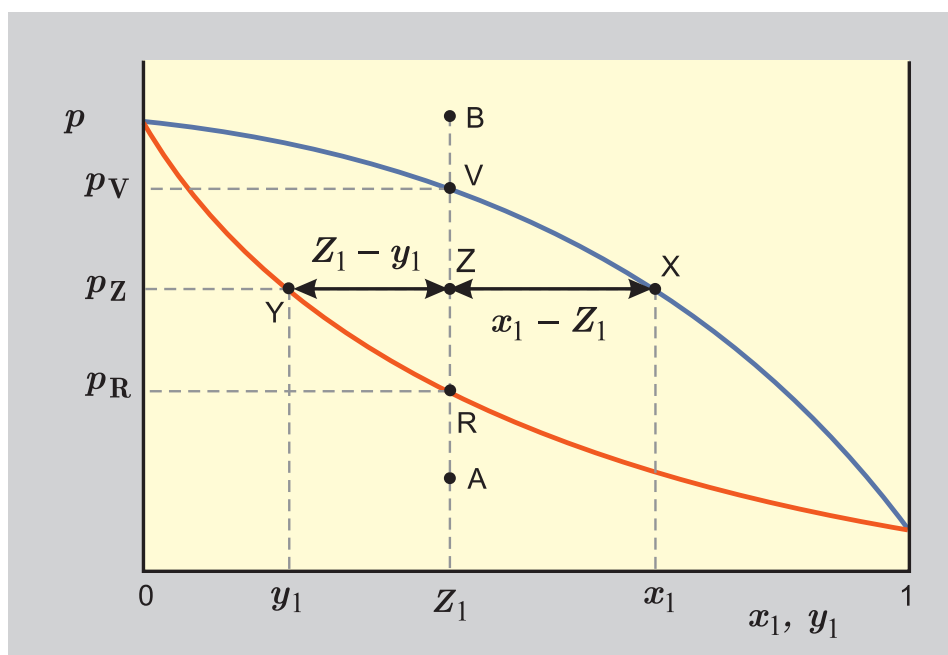


Obr. 6.8: y_1 - x_1 diagram systému benzen (1) + toluen (2) za tlaku $p = 101,325$ kPa a při teplotě 50°C

Diagram p - x_1 - y_1 je opět rozdělen na tři části. Při tlacích $p > p_V(x_1)$ je směs v kapalně fázi, při $p < p_R(y_1)$ je směs ve fázi parní. Pokud dané směsi přísluší tlak $p_R < p < p_V$, potom jsou v systému dvě fáze, kapalná a parní, a jejich složení je dáno průsečíkem dané izobary s křivkou bodů varu (x_1) a rosných bodů (y_1).

Zatím jsme uvažovali vždy přechod systému z kapalně fáze do fáze plynné. Na diagramech t - x_1 - y_1 nebo p - x_1 - y_1 můžeme sledovat pochopitelně i obrácený pochod, tj. přeměnu parní fáze v kapalnou při ochlazování nebo při kompresi. Ukážeme si tento pochod na případu komprese za konstantní teploty – viz obr. 6.7. Uvažujme parní fázi reprezentovanou bodem A, které bude odpovídat složení y_1^A . Při zvyšování tlaku je až do bodu R přítomna pouze plynná fáze. Po dosažení rosného bodu R, tj. tlaku p_R , se objeví první množství kapalně fáze, která má složení reprezentované bodem L. Dalším zvyšováním tlaku se snižuje množství parní fáze a zvyšuje množství fáze kapalně a složení těchto fází se mění podle křivek RG respektive LV. Při dosažení tlaku p_V (bod V) mizí poslední množství parní fáze a za vyššího tlaku je v systému pouze kapalná fáze. Její složení je pochopitelně totožné s původním složením fáze plynné ($x_1^A = y_1^A$).

Vedle diagramů p - x_1 - y_1 a t - x_1 - y_1 se často používá (např. při výpočtu pater destilační kolony) tzv. y_1 - x_1 diagram uvedený na obr. 6.8. Zde na svislou osu je vyneseno složení parní fáze (y_1) a na osu vodorovnou složení kapalně fáze (x_1). Ze závislosti $y_1 = y_1(x_1)$ můžeme snadno odečíst složení parní fáze y_1 odpovídající x_1 a naopak. Přitom platí, že křivka $y_1 = y_1(x_1)$ je daleko méně ovlivněna teplotou či tlakem, na rozdíl od diagramů p - x_1 - y_1 či t - x_1 - y_1 .



Obr. 6.9: Ilustrace pákového pravidla

6.3.2 Látková bilance, pákové pravidlo

V předcházejícím oddíle bylo ukázáno, že za určitých podmínek se homogenní směs rozpadá na dvě fáze. Uvažujme izotermický diagram na obr. 6.9 a kapalnou směs reprezentovanou bodem A o složení vyjádřeném molárním zlomkem $Z_1 = n_1/(n_1 + n_2)$, kde n_1, n_2 představují látková množství první a druhé složky v systému. Pokud bude tlak větší než p_V , který odpovídá bodu V, bude v systému pouze kapalná fáze o složení Z_1 . Naopak při tlaku $p < p_R$ bude v systému pouze parní fáze, rovněž o složení Z_1 . V tlakovém rozsahu $p \in \langle p_R, p_V \rangle$ budou v systému dvě fáze: kapalná o složení $x_1(p)$ a parní o složení $y_1(p)$.

Vyšetřeme nyní, jaká jsou látková množství rovnovážných fází. Potřebnou rovnici získáme na základě látkové bilance. Původní (celkové) látkové množství složek v systému si označíme n , celkové látkové množství první složky n_1 . Za předpokladu, že v systému neprobíhají žádné chemické reakce, platí

$$n = n^{(g)} + n^{(l)} \quad (6.24)$$

$$n_1 = n_1^{(g)} + n_1^{(l)} \quad (6.25)$$

První rovnice vyjadřuje zákon o zachování celkového látkového množství, druhá zachování látkového množství první složky. Použijeme-li definice (globálního) molárního zlomku první složky Z_1 , můžeme rovnici (6.25) přepsat do tvaru

$$Z_1 n = y_1 n^{(g)} + x_1 n^{(l)} \quad (6.26)$$

Rovnice (6.24) a (6.26) představují dvě lineární rovnice pro dvě neznámé $n^{(g)}$ a $n^{(l)}$. Jejich řešením dostaneme různé formy tzv. **pákového pravidla**

$$n^{(l)} = n \frac{Z_1 - y_1}{x_1 - y_1} \quad n^{(g)} = n \frac{x_1 - Z_1}{x_1 - y_1} \quad (6.27)$$

či

$$\boxed{\frac{n^{(l)}}{n^{(g)}} = \frac{Z_1 - y_1}{x_1 - Z_1}} \quad (6.28)$$

Úsečka, která spojuje rovnovážné body X a Y za tlaku p_Z , se označuje jako **spojovací přímka** (správnější by byl název spojovací úsečka). Na této spojovací přímce leží bod Z, který odpovídá složení původní směsi (příslušný molární zlomek jsme označili Z_1) a tuto spojovací přímkou rozděluje na dvě části $Z_1 - y_1$ a $x_1 - Z_1$. Délky těchto úseček jsou úměrné látkovému množství fází, jejichž složení leží na opačném konci spojovací přímkou. Délka úsečky $Z_1 - y_1$ je tudíž úměrná látkovému množství kapalné fáze o složení x_1 , délka úsečky $x_1 - Z_1$ látkovému množství parní fáze o složení y_1 .

Je možné ukázat, že vztahy (6.27) a (6.28) platí i v případě vícesložkových dvoufázových systémů. V případě, že v diagramu je složení vyjádřeno hmotnostními zlomky, je možno pákové pravidlo rovněž aplikovat, avšak příslušná úsečka není úměrná látkovému množství fáze, ale hmotnosti příslušné fáze.

Známe-li látková množství jednotlivých fází, je možno určit další extenzivní vlastnosti heterogenního systému. Např. pro objem a entalpii platí

$$\begin{aligned} V &= n^{(g)}V_m^{(g)} + n^{(l)}V_m^{(l)} \\ H &= n^{(g)}H_m^{(g)} + n^{(l)}H_m^{(l)} \end{aligned}$$

6.3.3 Termodynamický popis rovnováhy kapalina–pára

Zatím jsme se zabývali vlastní rovnováhou kapalina–pára pouze kvalitativně. Při kvantitativním popisu vycházíme z intenzivního kritéria rovnováhy, tj. z rovnosti chemických potenciálů každé složky v obou fázích

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{(l)} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (6.29)$$

Abychom rovnovážné podmínky (6.29) vyjádřili v prakticky použitelném tvaru (to znamená prostřednictvím našemu vnímání blízkých, přímo měřitelných veličin), vyjádříme nejprve chemické potenciály složek v plynné a v kapalné fázi vzhledem k obvyklým standardním stavům. Omezíme se na nepřiliš vysoké tlaky, kdy lze stavové chování parní fáze považovat v dobré aproximaci za ideální, a použijeme již dříve odvozených vztahů (5.26) a (5.32), čímž dostaneme

$$G_{mi}^o + \mathbf{R}T \ln \frac{p_i}{p^{st}} = G_{mi}^\bullet + \mathbf{R}T \ln(\gamma_i x_i) \quad i = 1, 2, \dots, k$$

kde $p_i = y_i p$ je parciální tlak složky i v plynné fázi, γ_i je její aktivitní koeficient ve fázi kapalné a G_{mi}^o a $G_{mi}^\bullet$ jsou molární Gibbsovy energie v příslušných standardních stavech (tj. čistá složka i ve stavu ideálního plynu za teploty systému a standardního tlaku resp. čistá kapalná složka i za teploty a tlaku systému). Za rozdíl Gibbsových energií ve standardních stavech lze dosadit z rovnice $G_{mi}^\bullet - G_{mi}^o = \mathbf{R}T \ln(p_i^s/p^{st})$, kterou jsme též již dříve odvodili (6.23), a následně upravit rovnovážnou podmínku odlogaritmováním do jednoduchého prakticky použitelného tvaru

$$\boxed{py_i = x_i \gamma_i p_i^s} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (6.30)$$

Ve směsích, které se v plynné i kapalně ($\gamma_i = 1$) fázi chovají ideálně, přechází vztah (6.30) na

$$py_i = p_i = x_i p_i^s \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (6.31)$$

který se nazývá **Raoultův zákon**.

Je nutno však podotknout, že za ideální směsi můžeme obvykle považovat jen směsi tvořené z nejbližších členů homologických řad, např. směs benzen + toluen nebo hexan + pentan. Podmínku, že látky musí být z jedné homologické řady, je možno demonstrovat na směsi benzen + cyklohexan. Obě homologické řady (deriváty benzenu a cyklohexanu) jsou si z hlediska vzájemného působení molekul velmi blízké. Přesto tyto látky tvoří směs vykazující tzv. azeotropické chování (viz odd. 6.3.5), které přiblížení ideální kapalně směsi nedokáže popsat. Hodnoty aktivitních koeficientů se u homogenních kapalných systémů pohybují v relativně velkém rozsahu hodnot, a to od 0,1 až po 50. Z těchto skutečností vyplývá, že aproximace (6.31) představuje jen první velmi hrubé přiblížení. Zabýváme se jí však proto, že umožňuje jednoduché matematické zpracování, které lze rozšířit i na reálnou kapalnou směs, kde potom vycházíme ze vztahu (6.30).

6.3.4 Rovnováha kapalina–pára u ideální směsi

U ideální směsi budeme vycházet ze vztahu (6.31), který na základě experimentálních měření formuloval Raoult. Tlak (celkový) nad kapalnou směsí $p = p_V$, při kterém začne směs při dané teplotě vřít, je podle Raoultova zákona

$$p = p_V = \sum_{i=1}^k p_i = \sum_{i=1}^k x_i p_i^s \quad (6.32)$$

Pro binární systém ($k = 2$) je závislost tlaku $p = x_1 p_1^s + x_2 p_2^s$ a parciálních tlaků $p_1 = x_1 p_1^s$ a $p_2 = x_2 p_2^s$ na složení kapalně fáze za konstantní teploty znázorněna na obr. 6.10. Jak vyplývá ze vztahů (6.31) a (6.32), je tato závislost lineární.

Závislost tlaku na složení parní fáze, tj. rosného tlaku p_R , je i za konstantní teploty poněkud komplikovanější a získáme ji ze vztahu (6.31), který si rozepíšeme pro obě složky

$$\frac{py_1}{p_1^s} = x_1 \quad \frac{py_2}{p_2^s} = x_2$$

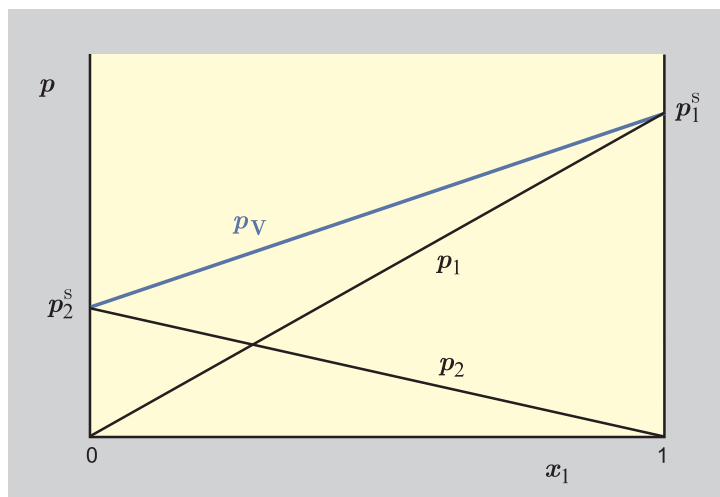
Sečteme-li obě rovnice a přihlídneme-li k podmínce, že součet molárních zlomků v kapalně fázi je jednotkový, dostaneme po malé úpravě

$$p = p_R = \frac{1}{y_1/p_1^s + y_2/p_2^s} \quad (6.33)$$

Pro převrácenou hodnotu tlaku pak platí

$$\frac{1}{p} = \frac{y_1}{p_1^s} + \frac{y_2}{p_2^s}$$

To znamená, že u ideálního systému je převrácená hodnota rosného tlaku lineární funkcí složení v parní fázi.



Obr. 6.10: Závislost celkového tlaku p_v a parciálních tlaků p_i na složení kapalné fáze u ideálního binárního systému za konstantní teploty

Z rovnic (6.31) a (6.32) můžeme rovněž získat vztah

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^s}{p} = \frac{x_1 p_1^s}{x_1 p_1^s + x_2 p_2^s} \quad (6.34)$$

který se uplatní mimo jiné při konstrukci y_1 – x_1 diagramu binární směsi.

Prozatím jsme se zabývali rovnováhou kapalina–pára za konstantní teploty. Z praktického hlediska je důležitější případ rovnováhy za konstantního tlaku. I v tomto případě zůstávají vztahy (6.31) až (6.34) samozřejmě v platnosti, avšak tlak je nyní konstantní a proměnnou veličinou je teplota, která se implicitně vyskytuje v závislosti tlaku nasycených par čistých látek ($p_1^s(T)$, $p_2^s(T)$).

Chceme-li určit např. normální teplotu varu binární směsi o složení x_1 , postupujeme tak, že hledáme teplotu T ($= T_{\text{NBV}}$), při které je splněna rovnice

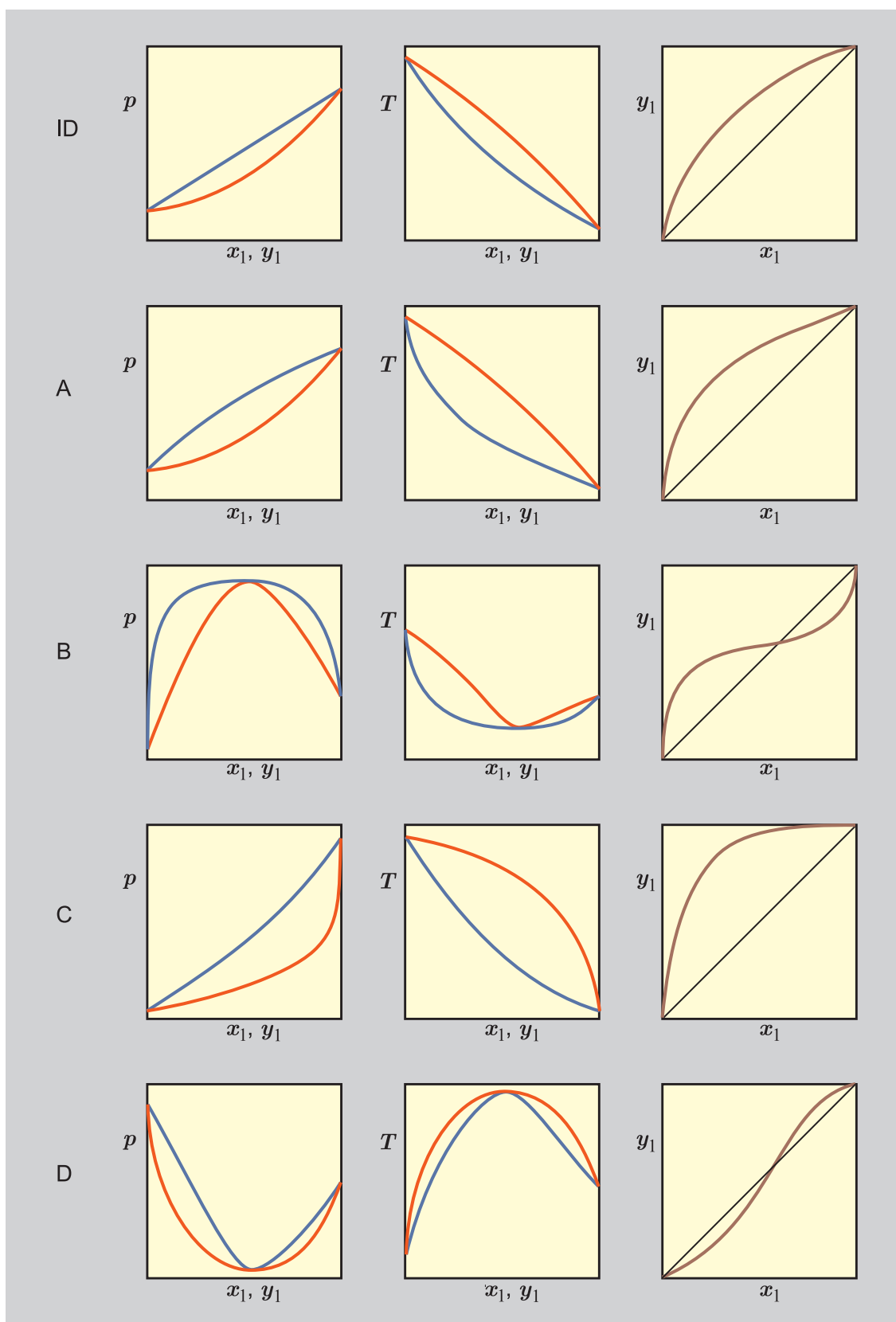
$$p = 101,325 \text{ kPa} = x_1 p_1^s(T) + (1 - x_1) p_2^s(T) \quad (6.35)$$

Vzhledem k tomu, že závislost tlaku nasycených par složek na teplotě není „jednoduchou“ funkcí teploty⁴, je nutno rovnici (6.35) řešit numericky. Po určení této teploty, kdy známe již i hodnoty tlaků nasycených par látek, můžeme dosazením do (6.34) určit i příslušné složení parní fáze. Při určování rosné teploty postupujeme podobně, přičemž vycházíme ze vztahu (6.33).

6.3.5 Rovnováha kapalina–pára v systémech s neideální kapalnou směsí

Raoultův zákon popisuje dobře jen malý okruh skutečných směsí vesměs tvořených chemicky velmi blízkými látkami. U naprosté většiny směsí nelze zanedbat odchylky od ideality v kapalné fázi – hodnoty aktivitních koeficientů se totiž liší výrazně od

⁴Např. podle Antoineovy rovnice (6.16) je $p_i^s(T) = \exp[A_i - B_i/(T + C_i)]$.



Obr. 6.11: Základní typy p - x_1 - y_1 , T - x_1 - y_1 , a y_1 - x_1 diagramů u reálných systémů (A až D) v porovnání s diagramy ideálního systému (ID).

jedničky. Při popisu rovnováhy kapalina–pára u neideálních kapalných směsí je proto třeba vycházet z rovnovážných rovnic ve tvaru (6.30), tj.

$$py_i = x_i \gamma_i p_i^s \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (6.36)$$

Známe-li hodnoty aktivitních koeficientů (jsou funkcí složení kapalně fáze a teploty), lze na základě rovnic (6.36) řešit různé úlohy výpočtu rovnováhy kapalina–pára reálných systémů. Na druhé straně představují rovnice (6.36) základní vztahy pro stanovení aktivitních koeficientů z experimentálních údajů o rovnováze kapalina–pára.

Podle hodnot aktivitních koeficientů se rozdělují systémy často na dvě skupiny:

- a) systémy s kladnými odchylkami od Raoultova zákona, u nichž platí $\gamma_i > 1$,
- b) systémy se zápornými odchylkami od Raoultova zákona, $\gamma_i < 1$.

Na obr. 6.11 uvádíme čtyři základní typy (A až D) neidealit v kapalně fázi. V jednotlivých sloupcích jsou na obr. 6.11 uvedeny diagramy p – x_1 – y_1 , T – x_1 – y_1 a y_1 – x_1 . Pověšimně si, že diagramy T – x_1 – y_1 jsou zhruba zrcadlovými obrazy diagramů p – x_1 – y_1 podle vodorovné osy, neboť vyšší teplota varu látky odpovídá nižšímu tlaku jejích nasycených par a naopak. Typ chování A představuje nejrozšířenější případ neidealit – systém s kladnými odchylkami od Raoultova zákona. Odchylky v tomto případě nejsou ještě tak velké, aby vedly ke vzniku extrému na křivce $T = T(x_1)$ resp. $p = p(x_1)$.

Typ B je rovněž velmi častý. V tomto případě se kladné odchylky od Raoultova zákona projeví tím, že závislosti $p = p(x_1)$ a $p = p(y_1)$ mají maximum, zatímco u $T = T(x_1)$ a $T = T(y_1)$ se objevuje minimum. V extrému platí

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial y_1} \right)_T = 0 \quad \text{resp.} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial y_1} \right)_p = 0$$

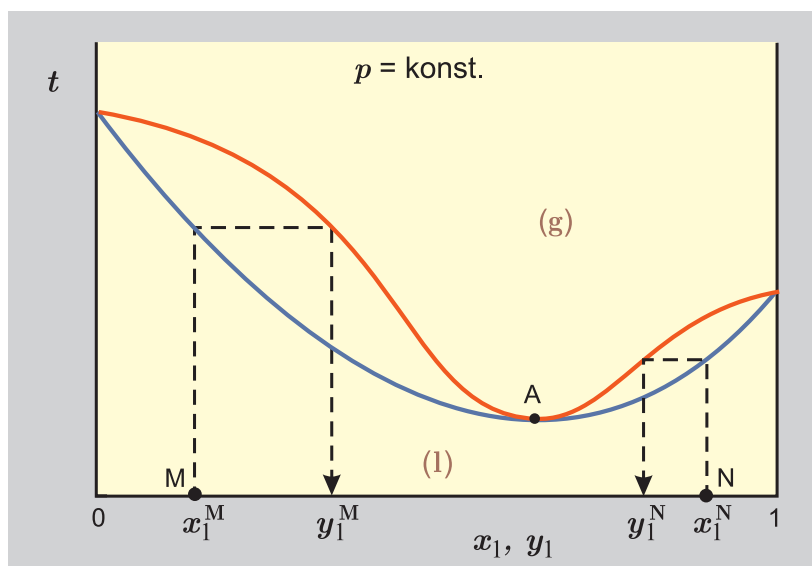
$$x_1 = y_1$$

Tento extrém se označuje jako **azeotropický bod**. Složení obou rovnovážných fází, parní a kapalně, jsou v tomto bodě *totožná*. Křivka $y_1 = y_1(x_1)$ v y_1 – x_1 diagramu tedy v azeotropickém bodě protíná diagonálu (čára $y_1 = x_1$). Pokud jsou tlaky nasycených par čistých látek od sebe málo odlišné, pak i malé odchylky od ideálního chování mohou mít za následek vznik azeotropického bodu. Jako důležitý příklad může sloužit existence azeotropického bodu u systému benzen + cyklohexan.

Je nutno rovněž zdůraznit, že složení azeotropické směsi závisí na teplotě resp. na tlaku. Např. u systému ethanol + voda za normálního tlaku ($t_{\text{NBV}} = 78,0^\circ\text{C}$) obsahuje azeotropická směs 89,6 mol. % ethanolu, zatímco při 30°C již závislost $p = p(x_1)$ extrém nemá a systém tudíž azeotropický bod při 30°C nevykazuje.

Typy C a D jsou analogické typům A a B, avšak se zápornými odchylkami od Raoultova zákona. U typu D jsou odchylky od ideální směsi tak velké, že vedou ke vzniku azeotropického bodu. Tento typ azeotropu se označuje jako azeotrop s maximem bodu varu, typ B pak jako azeotrop s minimem bodu varu.

Existence azeotropického bodu má vážné důsledky pro destilaci, které můžeme objasnit s pomocí obr. 6.12. Přivedeme-li k varu kapalnou směs reprezentovanou bodem M, bude mít parní fáze složení y_1^M , které leží mezi složením azeotropu reprezentovaným bodem A a složením kapalně fáze x_1^M . Vyjdeme-li naopak ze směsi N, získáme opět parní fázi, jejíž složení y_1^N leží mezi složením azeotropického bodu a původním složením kapalně fáze. Budou-li se body M a N přibližovat, budou se blížit i složení parních fází.



Obr. 6.12: Azeotropický systém s minimem bodu varu

Splyne-li složení kapalné fáze se složením azeotropického bodu, získáme parní fázi téhož složení. Z hlediska destilace se tudíž azeotropická směs chová jako čistá látka, kterou nelze (za dané teploty a tlaku) separovat na příslušné čisté složky; destilací dostaneme azeotropickou směs a pouze jednu čistou složku (která z obou složek to bude, závisí na složení výchozí směsi).

6.3.6 Snížení tlaku nasycených par a ebulioskopie

Vztahy, které popisují rovnováhu kapalina–pára, se uplatňují nejen při separaci látek destilací, ale i při určování molárních hmotností látek. Tento aspekt hrál hlavně na počátku rozvoje fyzikální chemie významnou roli. Na tomto místě se budeme zabývat metodami, které jsou založeny na snížení tlaku nasycených par a na zvýšení teploty varu přidávkou netěkavé látky. V obou případech se bude jednat o velmi zředěné roztoky, kde molární zlomek rozpouštědla x_1 bude jen málo odlišný od jednotky. V takovém případě i aktivitní koeficient rozpouštědla γ_1 , bez ohledu na povahu přidávané látky, bude jen málo odlišný od jedničky.

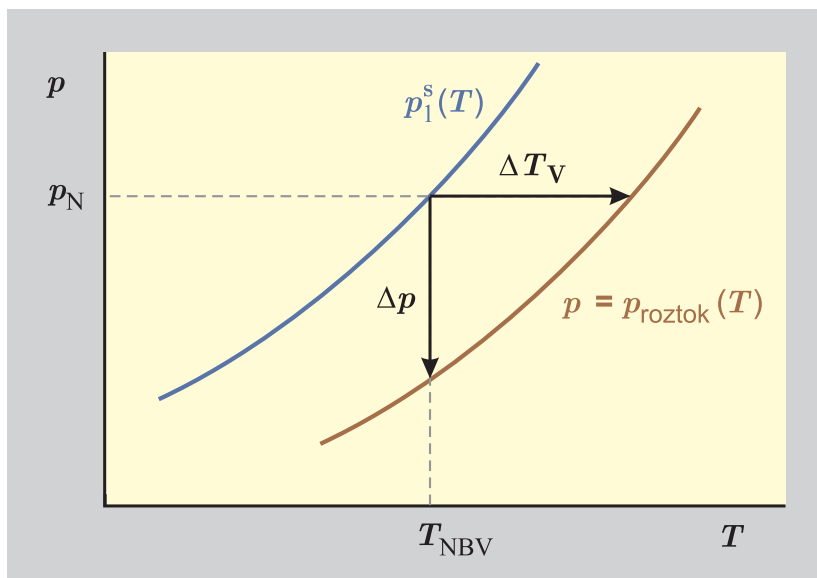
Snížení tlaku nasycených par rozpouštědla

Uvažujme nejprve izotermický systém, který se skládá z rozpouštědla (spodní index $_1$) a z rozpuštěné netěkavé látky. Předpokládáme, že rozpouštědlo je ve velkém přebytku, takže jeho chování, i když jde o reálnou směs, vystihuje Raoultův zákon. Potom platí

$$p \approx p_1 = p_1^s x_1$$

Definujeme-li snížení tlaku páry nad roztokem v důsledku přítomnosti netěkavé látky vztahem

$$\Delta p = p_1^s - p_1 = p_1^s(1 - x_1) = p_1^s x_2$$



Obr. 6.13: Závislost tlaku nasycených par čistého rozpouštědla a roztoku rozpouštědla s netěkavou látkou na teplotě

je zřejmé, že snížení tlaku je přímo úměrné molárnímu zlomku rozpuštěné látky. Vyjádříme-li si molární zlomek rozpuštěné látky pomocí přímo měřených veličin (hmotnosti rozpouštědla m_1 a hmotnosti rozpuštěné látky m_2), dostaneme pro snížení tlaku vzorec

$$\Delta p = p_1^s \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2} \quad (6.37)$$

Pro velmi zředěné roztoky, které jsou předmětem studia v tomto oddílu, můžeme ve jmenovateli zanedbat látkové množství rozpuštěné látky oproti látkovému množství rozpouštědla ($m_1/M_1 \gg m_2/M_2$) a vztah (6.37) se potom zjednoduší na

$$\Delta p = p_1^s \frac{M_1 m_2}{M_2 m_1}$$

respektive

$$M_2 = M_1 \frac{m_2}{m_1} \frac{p_1^s}{\Delta p}$$

Tato rovnice ukazuje, že z měření rozdílu tlaku par rozpouštědla a roztoku při dané teplotě můžeme velmi snadno určit molární hmotnost rozpuštěné látky. Měření poklesu tlaku par je však po experimentální stránce poněkud komplikovanější, a proto se častěji používají jiné metody, jako ebulioskopie, kryoskopie (odd. 6.6.3) apod.

Ebulioskopie

Rozpuštění netěkavé látky v rozpouštědle má za následek snížení tlaku par nad roztokem při konstantní teplotě. Porovnáme-li oba systémy za konstantního tlaku (rozpouštědlo v prvním případě a rozpouštědlo + rozpuštěná látka v druhém), je zřejmé, že systém obsahující netěkavou látku bude vřít při vyšší teplotě – viz obr. 6.13.

Tabulka 6.2: Hodnoty normální teploty varu ($^{\circ}\text{C}$), ebullioskopické konstanty (K kg mol^{-1}), normální teploty tání ($^{\circ}\text{C}$) a kryoskopické konstanty (K kg mol^{-1})

Látka	t_{NBV}	K_{E}	t_{NBT}	K_{K}
voda	100,00	0,515	0,00	1,853
cyklohexan	80,72	2,75	6,54	20,0
benzen	80,10	2,53	5,53	5,12
cyklohexanol	161,10	3,50	25,15	39,3
kafr	207,42	5,61	178,75	37,7
tetrachlormethan	76,75	4,88	-22,95	29,80

Na této skutečnosti se zakládá stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky měřením rozdílu v teplotách varu rozpouštědla a příslušného roztoku za standardního tlaku

$$\Delta T_{\text{V}} = T_{\text{V, roztok}} - T_{\text{V, rozpouštědlo}} = T - T_{\text{NBV},1}$$

Lze odvodit, že mezi zvýšením bodu varu ΔT_{V} a molární hmotností rozpuštěné látky platí vztah

$$\Delta T_{\text{V}} = K_{\text{E}} \underline{m}_2 = K_{\text{E}} \frac{m_2}{M_2 m_1} \quad (6.38)$$

kde m_1 a m_2 jsou hmotnosti rozpouštědla a rozpuštěné látky, M_2 je molární hmotnost rozpuštěné látky, K_{E} je tzv. **ebullioskopická konstanta** rozpouštědla a $\underline{m}_2$ je molalita rozpuštěné látky. Z uvedené rovnice plyne, že ebullioskopická konstanta číselně odpovídá zvýšení teploty varu u roztoku o $\underline{m}_2 = 1 \text{ mol/kg}$. Konstanta K_{E} je určena vlastnostmi daného (čistého) rozpouštědla a stanovuje se buď výpočtem podle vztahu

$$K_{\text{E}} = \frac{RT_{\text{NBV},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{vyp}} H_{\text{m}1}} \quad (6.39)$$

nebo experimentálně. Pro několik látek jsou konstanty K_{E} uvedeny v tab. 6.2.

Vlastní provedení ebulliometrického stanovení molární hmotnosti je velmi jednoduché a spočívá v určení teploty varu rozpouštědla a roztoku v ebulliometru. Protože se většinou jedná o malé rozdíly teplot, je třeba je měřit s velkou přesností (na 0,001 K a lépe).

6.4 Rozpustnost plynů v kapalinách, Henryho zákon

O rozpustnosti plynu v kapalině mluvíme obvykle tehdy, jestliže rovnováha mezi kapalnou a parní fází nastává v systému, jehož jedna složka („plyn“) je nad svou kritickou teplotou.⁵ Tato „plynná“ složka pak tvoří převážně parní fázi, zatímco její koncentrace

⁵V širším slova smyslu mluvíme o rozpustnosti plynu i v případech, kdy je „plynná“ složka pod svou kritickou teplotou, ale celkový tlak je podstatně nižší než je tlak nasycených par rozpuštěné složky (např. u systému $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ uvažujeme o rozpustnosti CO_2 při 20°C za tlaku 100 kPa, přičemž jeho tlak nasycených par je 5727 kPa).

ve fázi kapalné je velmi malá. Jelikož tlak nasycených par pro nadkritickou složku není definován, nelze pro takový systém použít Raoultova zákona. To je také důvod, proč se někdy tento typ rovnováhy označuje termínem rovnováha kapalina–plyn.

Pro odvození základní zákonitosti, jíž se rozpustnost plynů v kapalinách řídí, vyjdeme z rovnovážných rovnic (6.30), které upravíme tak, aby odpovídaly námi uvažované speciální situaci. Uvažujme binární systém, jehož složku 1 představuje rozpouštědlo a složku 2 rozpuštěný plyn. Vzhledem k nesymetrické roli složek v systému budeme podmínku rovnováhy formulovat zvlášť pro každou ze složek.

I nadále se budeme zabývat pouze případy, kdy celkový tlak není tak velký, aby bylo nutné uvažovat neideální chování plynné fáze, a navíc budeme předpokládat, že množství rozpuštěné „plynné“ složky v kapalné fázi bude relativně malé. Za těchto předpokladů bude pro rozpouštědlo platit (srovnej s (6.31))

$$p_1 = py_1 = x_1 p_1^s$$

kde x_1 a y_1 jsou molární zlomky rozpouštědla v kapalné a parní fázi. Pro limitní případ velmi malé rozpustnosti plynu platí $x_1 \rightarrow 1$ a parciální tlak rozpouštědla se rovná tlaku nasycených par rozpouštědla.

Pro složku 2 („plyn“) vyjdeme při formulaci podmínky rovnováhy také z (6.30). Předpokládáme však velmi nízkou koncentraci plynu v kapalné fázi (toto je až na řídké výjimky ve skutečnosti splněno), a proto nabývá aktivitní koeficient této složky prakticky své limitní hodnoty γ_2^∞

$$p_2 = py_2 = x_2 \gamma_2^\infty p_2^s \quad (6.40)$$

Problémem ovšem je, že teplota zkoumaného systému je zpravidla vyšší než kritická teplota plynu, a tudíž hodnota p_2^s není definována. S přihlédnutím k této skutečnosti zapisujeme rovnici (6.40) následujícím způsobem⁶

$$p_2 = py_2 = x_2 K_H \quad (6.41)$$

kde veličina

$$K_H = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{p_2}{x_2} \right)_{T, p}$$

se nazývá **Henryho konstanta** a vztah (6.41) **Henryho zákon**. Rozpustnost plynu, vyjádřená zde jeho molárním zlomkem v kapalné fázi, závisí podle Henryho zákona přímo úměrně na parciálním tlaku tohoto plynu v plynné fázi.

Henryho konstanta má rozměr tlaku a ze vztahů (6.41) a (6.40) pro ni plyne $K_H = \gamma_2^\infty p_2^s$; pomocí tohoto vztahu můžeme u zhruba ideálního systému ($\gamma_2^\infty \approx 1,0$) pod kritickou teplotou plynu hodnotu K_H odhadnout. Např. experimentálně zjištěná Henryho konstanta ethanu v heptanu při 0°C je 2,04 MPa, zatímco tlak nasycených par ethanu je při této teplotě 2,38 MPa. V tomto případě je odhad Henryho konstanty velmi dobrý, protože se jedná o téměř ideální systém. Kdybychom ale takto odhadovali Henryho konstantu oxidu uhličitého ve vodě, získali bychom hodnotu, která by byla při 0°C zhruba 21 krát menší než odpovídá skutečnosti.

⁶Nový zápis odpovídá nahrazení standardního stavu *čistá složka za teploty a tlaku systému* ($^\circ$) pro rozpuštěný plyn standardním stavem složky při nekonečném zředění ($^{[x]}$, viz odd. 5.4.3).

V praxi se někdy Henryho zákon zapisuje také ve tvaru

$$p_2 = K_{H_c} c_2 \quad p_2 = K_{H_m} m_2$$

V tomto případě Henryho konstanty K_{H_c} a K_{H_m} již rozměr tlaku nemají.

Poznamenejme, že ve vyjadřování rozpustnosti plynů v kapalinách se projevuje poměrně značná variabilita. Rozpustnost bývá nejčastěji vyjadřována obsahem rozpuštěného plynu v rozpouštědle, a to prostřednictvím molárního zlomku, látkové koncentrace či molality při standardním parciálním tlaku daného plynu v plynné fázi. Alternativní a dnes preferovanou charakteristikou je Henryho konstanta. Pokud rozpouštědlo nemá definovanou molární hmotnost (oleje, biologické tekutiny), je látkové množství rozpuštěného plynu vztahováno na jednotkovou hmotnost rozpouštědla. Zejména ve starší literatuře se lze dále setkat s tzv. absorpční koeficienty, které názorně charakterizují rozpustnost plynů jako objem plynu rozpuštěného (za daných podmínek) v jednotkovém objemu kapaliny.

6.4.1 Faktory ovlivňující rozpustnost plynu

V tomto oddíle budeme stručně diskutovat o vlivu tlaku, teploty, přítomnosti další složky a existenci chemické reakce mezi plynem a rozpouštědlem na rozpustnost plynů.

Dominující vliv na rozpustnost plynů má parciální tlak plynu p_2 . Protože $p_2 = p - p_1^s$, platí toto tvrzení i o celkovém tlaku. Jak vyplývá z Henryho zákona, zdvojnásobením parciálního tlaku plynu se jeho rozpustnost rovněž zvýší na dvojnásobek. Přímá úměrnost mezi koncentrací rozpuštěného plynu a parciálním tlakem platí pouze v oblasti nízkých a středních tlaků, při vyšších tlacích je tato závislost komplikovanější. Při takových teplotách, kdy tlak nasycených par rozpouštědla je srovnatelný s celkovým tlakem, je nutno přesně rozlišovat pojmy celkový tlak a parciální tlak plynu. Např. při teplotě 100 °C je rozpustnost plynů ve vodě nulová jen při celkovém tlaku 101,325 kPa. Při tlaku $p > 101,325$ kPa se ve vodě rozpouštějí plyny podle Henryho zákona podobně jako při nižších teplotách.

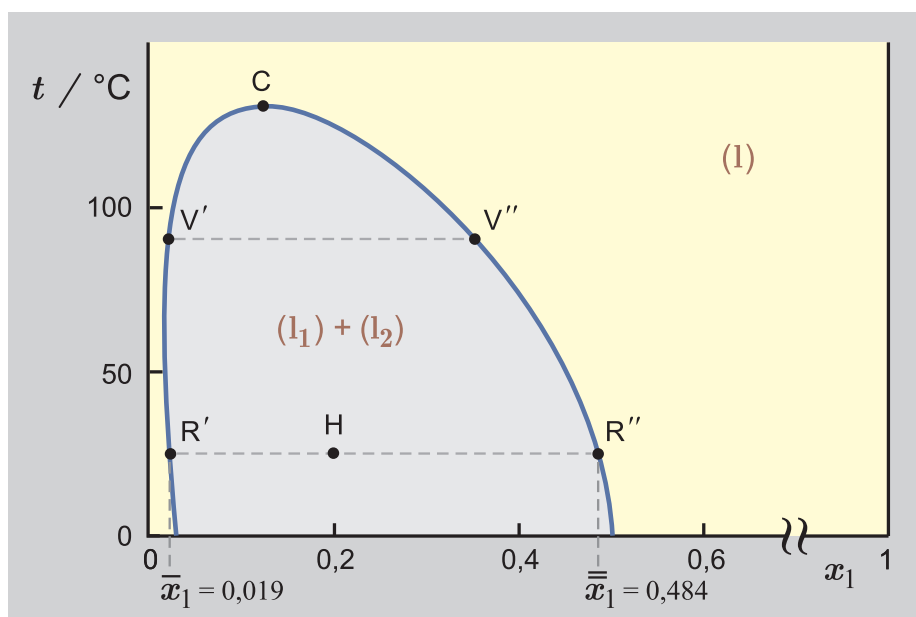
Vedle tlaku má na rozpustnost plynu značný vliv teplota. Nejčastěji se setkáváme s případem, kdy s rostoucí teplotou se rozpustnost plynu snižuje (Henryho konstanta se zvyšuje). Tak je tomu třeba s rozpustností oxidu uhličitého nebo methanu ve vodě, chloru v alkoholech a mnoha dalších plynů v různých rozpouštědlech. Jsou však známy i systémy, kdy rozpustnost plynu se s teplotou zvyšuje (např. rozpustnost He ve vodě při teplotě nad 30 °C, kyslíku ve vodě nad 120 °C, dusíku v aromatických uhlovodících za pokojových teplot).

Je-li v systému přítomna další plynná složka, pak pokud je splněno, že rozpustnost obou plynů je malá a parní fáze se chová prakticky ideálně, se plynné složky vzájemně neovlivňují a jejich rozpustnosti jsou nezávislé. Henryho zákon (6.41) můžeme potom zobecnit na

$$p_i = K_{H_i} x_i$$

kde indexem i je označena příslušná plynná složka.

Přídavek soli do nasyceného roztoku plynu ve vodě má zpravidla za následek snížení rozpustnosti plynu a mluvíme potom o tzv. vysolovacím efektu. Jen v málo případech přidání soli způsobuje zvýšení rozpustnosti plynu (vsolovací efekt).



Obr. 6.14: Oblast omezené mísitelnosti u systému 1-butanol (1) + voda (2). C je horní kritický rozpouštěcí bod

V některých případech dochází k chemické reakci mezi rozpuštěným plynem a rozpouštědlem. Pokud je rozsah reakce srovnatelný s celkovou rozpustností plynu, má to za následek výrazné zvýšení rozpustnosti plynu a zdánlivou neplatnost Henryho zákona. Příkladem může být rozpouštění „kyselých“ plynů (SO_2 , CO_2) ve vodě a zvláště ve vodných roztocích alkanolaminů, či kyslíku v krvi.

6.5 Rovnováha kapalina–kapalina

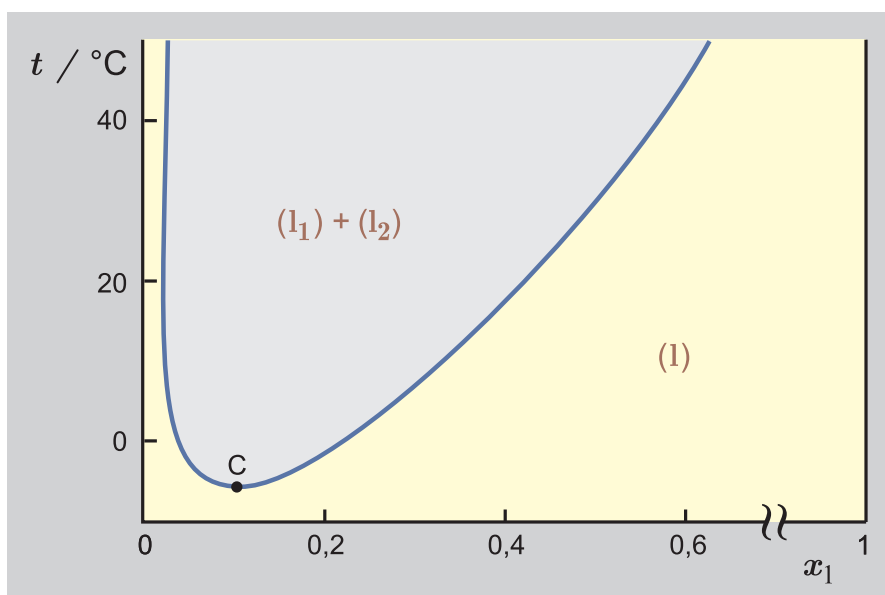
Směšujeme-li dvě látky, které jsou v kapalném stavu a chemicky spolu nereagují, mohou nastat dva případy:

1. Obě látky se neomezeně mísí. Jako příklad může sloužit směs voda + methanol, benzen + aceton apod.
2. Látky jsou vzájemně omezeně mísitelné a v určitém koncentračním rozsahu jsou v systému po smíchání dvě kapalně fáze – dvě vrstvy. Jako příklad může sloužit směs voda + benzen, methanol + hexan apod.

V této kapitole se budeme zabývat omezenou mísitelností kapalin a výklad zaměříme nejprve na binární systémy. Podrobněji se budeme zabývat pouze vlivem teploty na vzájemnou rozpustnost. Vliv tlaku je velmi malý a diskutovat jej nebudeme.

6.5.1 Grafické vyjádření rovnováhy kapalina–kapalina v binárních systémech

K vyjádření vzájemné souvislosti mezi teplotou a složením dvou koexistujících kapalných fází v binárním systému se používá t - x_1 diagramů. Konstrukci takového diagramu si ukážeme u systému 1-butanol (1) + voda (2) na obr. 6.14.



Obr. 6.15: Oblast omezené mísitelnosti u systému dipropylamin (1) + voda (2). C je dolní kritický rozpouštěcí bod

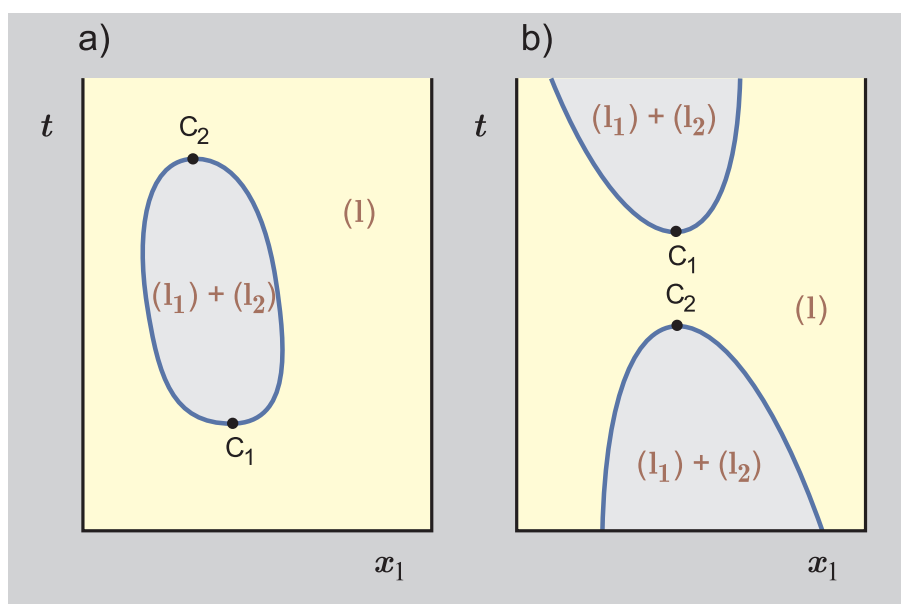
Smísíme-li 0,01 mol 1-butanolu a 0,99 mol vody při 25 °C za normálního tlaku, vznikne homogenní směs. Budeme-li postupně zvyšovat relativní množství 1-butanolu, zjistíme, že u směsí, které obsahují více než 1,9 mol. % 1-butanolu, se tvoří druhá kapalná fáze, u níž analýzou zjistíme 48,4 mol. % 1-butanolu. Těmto rovnovážným směsím na obr. 6.14 odpovídají body R' a R'', jejichž složení budeme značit $\bar{x}_1$ a $\bar{\bar{x}}_1$. Smísíme-li při teplotě 25 °C 0,2 mol 1-butanolu a 0,8 mol vody (na obr. 6.14 bod H), nevznikne homogenní směs, nýbrž dvě koexistující neboli konjugované kapalné fáze, které mají složení odpovídající bodům R' a R''. Látkové množství vodné (či butanolvé) fáze v tomto heterogenním systému se určí podle pákového pravidla (6.27) a bude v našem případě rovno

$$\bar{n} = n \frac{\bar{\bar{x}}_1 - N_1}{\bar{\bar{x}}_1 - \bar{x}_1} = 1 \frac{0,484 - 0,20}{0,484 - 0,019} = 0,6107 \text{ mol}$$

Pokud bychom k 0,516 molům vody přidali více než 0,484 mol 1-butanolu, získali bychom znovu homogenní směs. Při teplotě 25 °C vznikají tudíž u směsi 1-butanol + voda dvě kapalné fáze pouze tehdy, pokud by měla vzniknout směs obsahující 1,9 až 48,4 mol. % 1-butanolu.

Složení rovnovážných fází $\bar{x}_1$, $\bar{\bar{x}}_1$ závisí na teplotě a nepatrně na tlaku. Teplotní závislost je pro systém 1-butanol + voda uvedena na obr. 6.14. Z tohoto diagramu je zřejmé, že rozpustnost 1-butanolu ve vodě závisí velmi málo na teplotě (ve skutečnosti prochází minimem při teplotě kolem 55 °C), zatímco rozpustnost vody v 1-butanolu (množství vody v butanolvé fázi) s teplotou značně roste. Např. při teplotě 92,5 °C⁷ byly získány údaje $\bar{x}_1 = 0,0211$, $\bar{\bar{x}}_1 = 0,351$, které odpovídají bodům V' a V'' na obr. 6.14. Při dalším zvyšování teploty se složení obou fází začne rychle k sobě přibližovat a při teplotě $t = t_C = 124,9^\circ\text{C}$ se stanou totožnými, $\bar{x}_1 = \bar{\bar{x}}_1 = x_{1C} = 0,109$. Bod C, který

⁷Tato teplota odpovídá normálnímu bodu varu. Složení koexistujících fází uvedených na obr. 6.14 pro $t > 92,5^\circ\text{C}$ byla získána měřením za vyššího tlaku.



Obr. 6.16: Méně obvyklé heterogenní systémy. C_1 je dolní kritický rozpouštěcí bod, C_2 je horní kritický rozpouštěcí bod

odpovídá splynutí obou fází a současně maximu na **rozpustnostní** neboli **binodální křivce**, označujeme jako **kritický**. Nad kritickou rozpouštěcí teplotou jsou již 1-butanol a voda neomezeně mísitelné.

Systém 1-butanol + voda je příklad heterogenního systému s tzv. **horní kritickou rozpouštěcí teplotou**, u kterého se složky při vyšší teplotě než je kritická mísí bez omezení. Vedle těchto nejčastěji se vyskytujících systémů existují i takové, které vykazují opačný teplotní rozpustnostní trend a mají tzv. **dolní kritickou rozpouštěcí teplotu**. Na obr. 6.15 je uveden jeden z takových systémů, a to dipropylamin (1) + voda (2). Při teplotě pod $-4,9^\circ\text{C}$ (za teplot, při kterých je směs ještě kapalná) se obě látky mísí neomezeně.

Kromě těchto dvou základních typů heterogenních binárních systémů existují i systémy, které mají jak dolní tak i horní kritickou teplotu – viz obr. 6.16. V prvním případě (obr. 6.16a) se jedná o uzavřenou křivku omezené mísitelnosti. Jako příklad lze uvést systém nikotin + voda anebo tetrahydrofuran + voda. Některé aromatické uhlovodíky tvoří se sirou binární omezeně mísitelné směsi, pro které je typický $t-x_1$ diagram uvedený na obr. 6.16b.

V tab. 6.3 uvádíme pro několik systémů údaje o vzájemné rozpustnosti. Je vidět, že tato rozpustnost se mění v širokých mezích. Velmi nízké rozpustnosti vykazují nepolární látky ve vodě, zejména uhlovodíky; takové látky nazýváme **hydrofobní**.

6.5.2 Termodynamický popis rovnováhy kapalina–kapalina v binárních systémech

Zatím jsme se zabývali průběhem rovnovážných křivek, vyjadřujících vzájemnou rozpustnost látek, jen kvalitativně. Pokusme se nyní určit, jaké termodynamické podmínky musí být splněny, aby se binární systém rozpadl na dvě kapalně fáze o složení $\bar{x}_1$ a $\bar{\bar{x}}_1$

Tabulka 6.3: Vzájemná rozpustnost některých kapalných látek. $\bar{x}_2$ je molární zlomek látky 2 ve fázi bohatší na látku 1, $\bar{\bar{x}}_1$ je molární zlomek látky 1 ve fázi bohatší na látku 2

systém			$t/^\circ\text{C}$	$\bar{x}_2$	$\bar{\bar{x}}_1$
voda (1)	+	1-butanol (2)	25	0,0192	0,516
			0	0,0308	0,0398
			25	0,0155	0,0522
			50	0,010	0,0602
	+	ethylacetát (2)	25	0,0160	0,138
			25	$4,05 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-3}$
	+	benzen (2)	100	$9,49 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-2}$
			0	$3,33 \cdot 10^{-6}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$
	+	hexan (2)	25	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$4,40 \cdot 10^{-4}$
			100	$6,41 \cdot 10^{-6}$	$7,21 \cdot 10^{-3}$
CH ₃ OH (1)	+	hexan (2)	25	0,202	0,210
		heptan (2)	25	0,104	0,137

při teplotě T a tlaku p . Podle intenzivního kritéria rovnováhy (6.4), platí pro každou z obou složek v systému rovnost jejich chemických potenciálů v rovnovážných fázích

$$\bar{\mu}_i = \bar{\bar{\mu}}_i \quad i = 1, 2 \quad (6.42)$$

Chemické potenciály v obou rovnovážných kapalných fázích lze s výhodou vyjádřit prostřednictvím aktivit vzhledem ke standardnímu stavu *čistá (kapalná) složka za teploty a tlaku systému* ($\bullet$, viz vztah (5.29)), čímž dostaneme

$$\mu_i^\bullet + RT \ln \bar{a}_i = \bar{\mu}_i^\bullet + RT \ln \bar{\bar{a}}_i \quad i = 1, 2$$

a tedy rovnost aktivit složky i v rovnovážných fázích

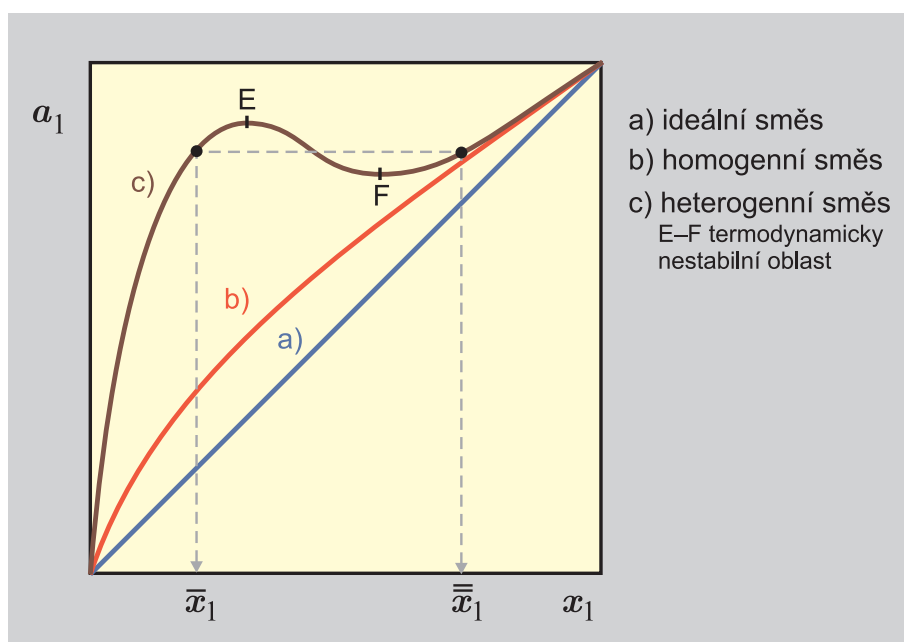
$$\boxed{\bar{a}_i = \bar{\bar{a}}_i \quad i = 1, 2} \quad (6.43)$$

Rovnost aktivit představuje pro případ heterogenního kapalného systému alternativní kritérium rovnováhy, které je ekvivalentní rovnosti chemických potenciálů (6.42). Z tohoto kritéria pro binární systém dostaneme

$$\bar{x}_1 \bar{\gamma}_1 = \bar{\bar{x}}_1 \bar{\bar{\gamma}}_1 \quad (6.44)$$

$$\bar{x}_2 \bar{\gamma}_2 = \bar{\bar{x}}_2 \bar{\bar{\gamma}}_2 \quad (6.45)$$

Složení koexistujících kapalných fází $\bar{x}_1$ ($\bar{x}_2 = 1 - \bar{x}_1$) a $\bar{\bar{x}}_1$ ($\bar{\bar{x}}_2 = 1 - \bar{\bar{x}}_1$) lze vypočítat (numerickým) řešením této soustavy rovnic, známe-li závislosti aktivitních koeficientů na složení daného systému. Touto úlohou se zde ale zabývat nebudeme, neboť přesahuje

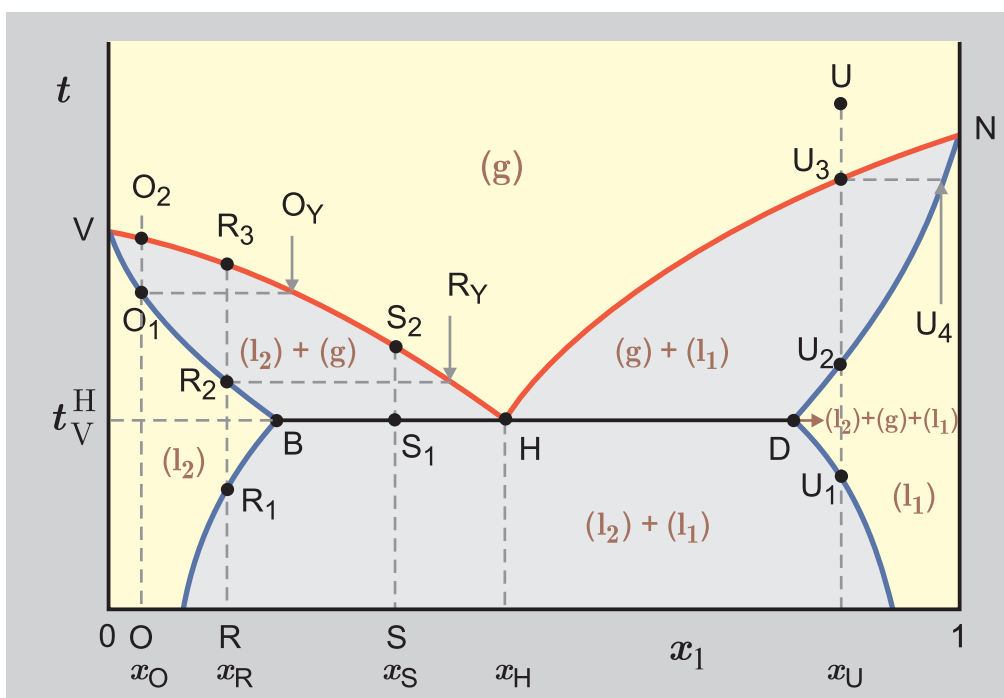
Obr. 6.17: Závislost aktivity a_1 na x_1

rámec našeho kurzu. Uvědomme si pouze, jaký výsledek bychom dostali, kdybychom se chtěli omezit na ideální systém, u kterého platí $\gamma_i = 1$ v celém koncentračním intervalu. Pro takový systém by se soustava (6.44) a (6.45) redukovala na $\bar{x}_i = \bar{\bar{x}}_i$ ($i = 1,2$), takže rovnovážné fáze by měly stejná složení a byly by tudíž nerozeznatelné. Z této skutečnosti vyplývá, že ideální směs se nemůže nikdy rozpadnout na více kapalných fází. Dvě kapalně fáze mohou vzniknout pouze u reálně se chovající směsi, která vykazuje nemonotonní průběh $a_i = a_i(x_1)$ – viz obr. 6.17.

6.5.3 Rovnováha mezi kapalnými fázemi a parní fází

Zatím jsme se zabývali rovnováhou kapalina–kapalina za nízkých teplot a takových tlaků, při nichž byl vznik parní fáze potlačen. Zahříváme-li za normálního tlaku např. směs 1-butanolu a vody obsahující 20 mol. % 1-butanolu, vytvoří se dvoufázová oblast, která při 92,5 °C začne spontánně vřít a v systému budou tři fáze – dvě kapalně a jedna parní. Jak vypadá fázový diagram u takového systému, je schematicky naznačeno na obr. 6.18.

Celá oblast t – x_1 je rozdělena na šest podoblastí. V oblasti (g) – nad křivkou VHN (křivka rosných bodů) – je směs homogenní a plynná. V oblasti (l_2) – vlevo od křivky VBR₁ – je směs homogenní a kapalná. V oblasti (l_1) – vpravo od křivky NDU₁ – je směs rovněž v homogenním kapalném stavu. Křivka VBHDN je množinou bodů, které přísluší kapalným směsím při teplotě varu za daného tlaku. Body B a D odpovídají rovnovážným kapalným fázím při teplotě varu. Zbývající tři oblasti (l_2) + (l_1), (l_2) + (g) a (g) + (l_1) odpovídají rovnovážným oblastem dvou fází. V oblasti (l_2) + (l_1) jsou v rovnováze dvě kapalně fáze. Složení fáze bohatší na složku 2 (l_2) se mění s teplotou podél křivky R₁B a fáze bohatší na složku 1 (l_1) podél křivky U₁D. Oblasti (l_2) + (g) a (g) + (l_1) odpovídají



Obr. 6.18: Systém s heterogenním azeotropem za konstantního tlaku

rovnováže parní a příslušné kapalné fáze. Složení kapalné a parní fáze, které koexistují za teploty t , jsou určena průsečíky dané izotermy s křivkou bodů varu a rosných bodů.

Abychom se ještě důkladněji seznámili s tímto fázovým diagramem a docenili jeho informační obsah, budeme postupně sledovat teplotní změny při různých složeních systému, vyznačených na obr. 6.18 body O, R, S a U.

Směs odpovídající bodu O je za obvyklých teplot kapalná a homogenní. Při zahřátí na teplotu odpovídající bodu O_1 se vytvoří parní fáze o složení O_Y , které odpovídá průsečíku izotermy s křivkou rosných bodů. Dalším zahříváním (zůstanou-li obě fáze ve styku) se množství parní fáze bude zvyšovat a po dosažení teploty odpovídající bodu O_2 bude směs již zcela odpařena. Nad rosnou teplotou směsi již existuje systém pouze v homogenní parní fázi.

Budeme-li vycházet ze směsi o složení reprezentovaném bodem R, potom za nízkých teplot budou v systému dvě kapalné fáze, jejichž složení lze odečíst na prodloužení křivek R_1B a U_1D do nižších teplot. Při zahřívání ubývá kapalné fáze l_1 , která při dosažení teploty odpovídající bodu R_1 zcela vymizí. Mezi teplotami, které určují body R_1 a R_2 , je směs kapalná a homogenní, bod R_2 je bodem varu této směsi, bod R_3 je naproti tomu jejím rosným bodem.

U směsi S jsou v systému za nižších teplot rovněž dvě kapalné fáze, které při zvyšování teploty mění své složení a relativní množství. Obě dvě kapalné fáze zůstanou v systému i při dosažení teploty varu t_V^H a složení parní fáze je dáno bodem H. Při této teplotě jsou v systému tři fáze ($f = 3$), tlak je uvažován konstantní ($C = 1$), a proto u binárního systému ($k = 2$) podle Gibbsova fázového pravidla bude platit:

$$v = k - f + 2 - C = 2 - 3 + 2 - 1 = 0$$

Počet stupňů volnosti je nulový, a proto žádnou z proměnných (ani teplotu) nelze měnit, aniž by se změnil počet fází. Při dalším dodávání tepla se nebude teplota zvyšovat, dokud budou v systému všechny tři fáze. Po oddestilování určitého množství rovnovážné páry kapalná fáze reprezentovaná bodem D zcela vymizí. Jakmile toto nastane, bude v systému pouze jedna kapalná fáze (B) a parní fáze reprezentovaná bodem H; počet stupňů volnosti se zvýší na $v = 1$ a teplota může stoupnout nad hodnotu t_V^H . Složení kapalné fáze se bude měnit podél křivky bodů varu (BV) a parní fáze podél křivky rosných bodů (HV). Po dosažení teploty odpovídající bodu S_2 (anebo vyšší) bude v systému pouze homogenní parní fáze o složení odpovídajícím bodu S.

Zvláštní případ nastává při zahřívání směsi o složení bodu H. Až do dosažení teploty t_V^H budou v systému obě kapalná fáze, podobně jako při zahřívání směsi S, pouze jejich relativní množství bude jiné. Aby se teplota zvýšila nad t_V^H , musí opět alespoň jedna z kapalných fází vymizet. Vzhledem k tomu, že globální složení systému je totožné se složením parní fáze, vymizí obě kapalná fáze najednou a to při teplotě t_V^H . Daná heterogenní směs se proto chová jako azeotropická směs či čistá složka a z tohoto důvodu je tento typ systému označován jako systém s **heterogenním azeotropem**. Na rozdíl od systému s homogenním azeotropem je složení kapalné fáze v bodu H jen zdánlivě totožné se složením parní fáze. V kapalně fázi jsou totiž v tomto případě dvě směsi o složeních odpovídajících bodům B a D.

V případě směsi U vycházíme z parní fáze a směs budeme postupně ochlazovat za konstantního tlaku. Po dosažení bodu U_3 se objeví první množství kapalné fáze o složení U_4 . Dalším snižováním teploty se zvyšuje množství kapalné fáze a její složení se mění podél křivky bodů varu ND; složení parní fáze naopak sleduje křivku rosných bodů NH. Po dosažení bodu U_2 vymizí parní fáze a v systému bude homogenní kapalná fáze odpovídající složením bodu U. Po ochlazení na teplotu bodu U_1 se objeví další kapalná fáze, jejíž složení leží na křivce R_1B , a její množství s klesající teplotou bude narůstat.

Jsou-li v systému v rovnováze tři fáze, což u systému s heterogenním azeotropem může nastat při teplotě t_V^H pro $x_1 \in (x_1^B, x_1^D)$, potom nelze aplikovat pákové pravidlo (6.27), protože to bylo odvozeno za předpokladu existence rovnováhy *dvou fází*. Pokud bychom chtěli určit množství fází i při teplotě t_V^H , museli bychom mít ještě další informace např. znát objem nebo entalpii systému.

6.5.4 Tlak par nad heterogenním systémem – přehánění s vodní parou

Uvažujeme-li systém, který obsahuje kromě dvou kapalných fází ještě fázi parní, potom z podmínek rovnováhy mezi kapalnou a parní fází (6.30) plyne pro parciální tlaky složek nad heterogenním roztokem

$$\begin{aligned} p_1 &= \bar{\gamma}_1 \bar{x}_1 p_1^s = \bar{\bar{\gamma}}_1 \bar{\bar{x}}_1 p_1^s \\ p_2 &= \bar{\gamma}_2 \bar{x}_2 p_2^s = \bar{\bar{\gamma}}_2 \bar{\bar{x}}_2 p_2^s \end{aligned}$$

Dále uvažujme jen případ extrémně nízké vzájemné rozpustnosti daných kapalných látek. Potom první kapalná fáze obsahuje složku 1 ve značném přebytku, takže $\bar{x}_1 \approx 1$ a $\bar{\gamma}_1 \approx 1$, a tedy $p_1 \approx p_1^s$. Druhá kapalná fáze naopak obsahuje ve značném přebytku

složku 2, takže $\bar{x}_2 \approx 1$ a $\bar{\gamma}_2 \approx 1$, a tedy $p_2 \approx p_2^s$. Pro tlak nad heterogenním systémem, který je dán součtem parciálních tlaků obou složek, proto v limitním případě, kdy vzájemná rozpustnost složek je velmi nízká, dostaneme

$$p = p_1^s + p_2^s \quad (6.46)$$

Složení parní fáze bude dáno vztahem

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{p_1^s}{p_1^s + p_2^s} \quad (6.47)$$

Přehánění s vodní parou

Organické látky s vyšší molární hmotností vykazují nízký tlak nasycených par a obvykle zároveň malou rozpustnost ve vodě. Při jejich čištění pomocí destilace jsme nuceni pracovat za sníženého tlaku (náročnější technika), neboť za normálního tlaku by jejich destilace probíhala při vysoké teplotě, kdy mnohé látky jsou již nestálé. Elegantně lze provést jejich přečištění pomocí tzv. destilace s vodní parou, označovanou někdy též jako **přehánění s vodní parou**. Při tomto pochodu destiluje heterogenní směs málo těkavé organické látky a vody za *normálního tlaku*. Tlak nad touto směsí daný vztahem (6.46) se realizuje z převážné části tlakem nasycených par těkavější vody, a proto teplota varu příslušné heterogenní směsi je *nižší než normální teplota varu vody*, tj. nižší než 100 °C. Složení parní fáze je určeno vztahem (6.47). Po kondenzaci parní fáze se organická látka, vzhledem k malé vzájemné rozpustnosti, snadno oddělí v děličce od vody. Přesto, že molární zlomek organické látky y_1 může být velmi malý, je hmotnostní výtěžek (kg organické látky na 1 kg vody)

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1 p_1^s}{M_2 p_2^s}$$

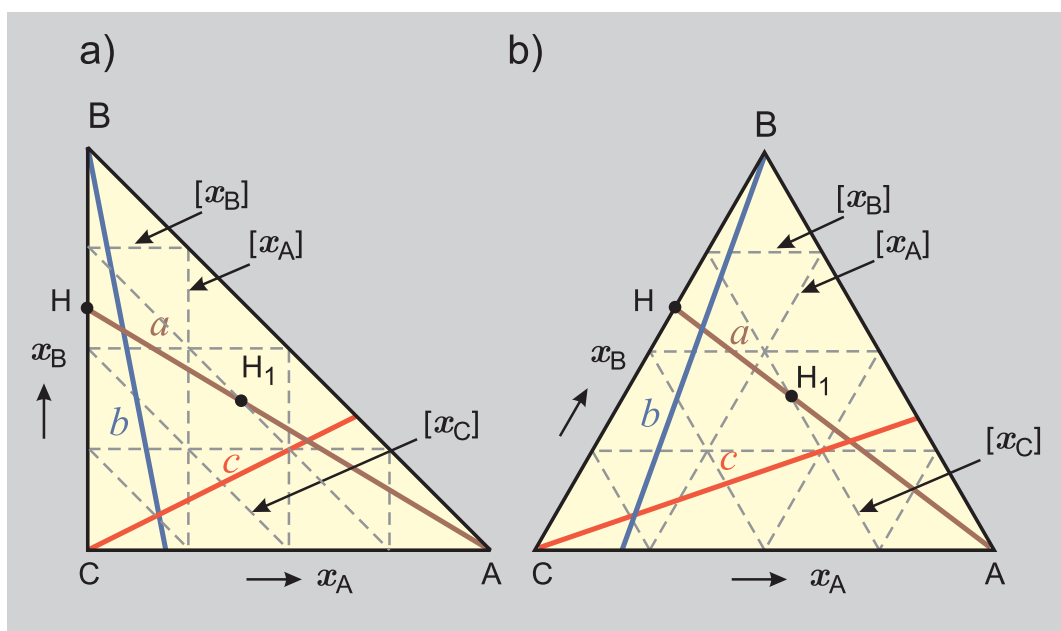
obvykle přijatelný, protože organická látka má obvykle několikanásobně vyšší molární hmotnost než voda.

6.5.5 Ternární systémy – trojúhelníkové diagramy

Největší uplatnění nacházejí data o rovnováze kapalina–kapalina při posuzování a vyhodnocování extrakce určité látky ze směsi pomocí vhodného rozpouštědla. Použití a princip extrakce si ukážeme na následujícím příkladu. Odpadní vody z některých chemických provozů obsahují škodlivé látky, např. fenol, který je nutno z vody odstranit (ekologické důvody) či získat (ekonomické důvody). Tento fenol se z odpadních vod získává např. extrakcí butylacetátem. V podstatě se postupuje tak, že se odpadní voda smíchá s butylacetátem, který je ve vodě jen málo rozpustný. Fenol přejde převážně do butylacetátu, v němž je v rovnováze obsažen v nepoměrně větší koncentraci. Butylacetátový roztok fenolu se oddělí (v laboratoři by to bylo v děličce). Výsledkem procesu je voda téměř zbavená fenolu a butylacetátový roztok fenolu.

Jelikož při extrakci pracujeme s minimálně třemi složkami, musíme se nejdříve seznámit s grafickým zobrazováním ternárních systémů. V třísložkovém systému obsahujícím složky A + B + C platí

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (6.48)$$

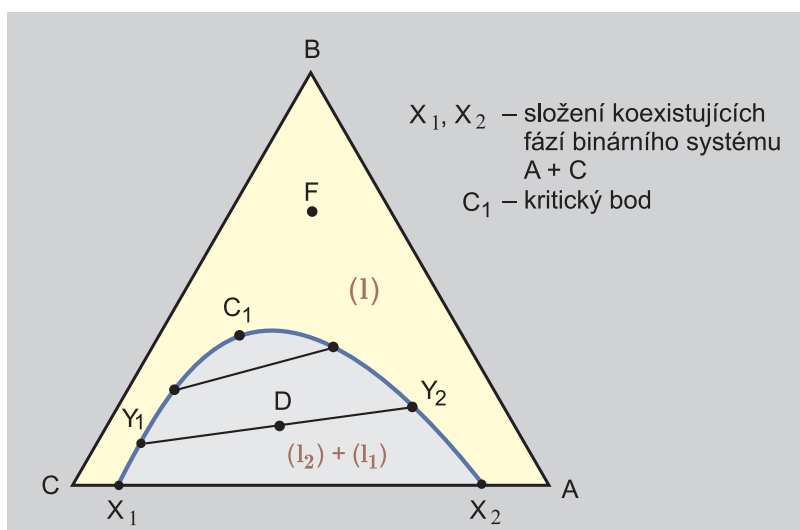


Obr. 6.19: Zobrazení složení v ternárním systému: a) v pravoúhlém, b) v rovnostranném koncentračním trojúhelníku

a tedy pouze dva molární zlomky jsou nezávislé. Bez újmy na obecnosti budeme molární zlomek složky C považovat za závisle proměnný. Protože máme dvě nezávisle proměnné, můžeme složení ternárního systému vyjádřit pomocí rovinné plochy, a to, vzhledem k platnosti (6.48), pomocí trojúhelníka. Při použití pravoúhlého rovnoramenného trojúhelníka vynášíme na vodorovnou osu molární zlomek složky A od 0 do 1 – viz obr. 6.19a. Na svislou osu vynášíme molární zlomek složky B, a to opět od 0 do 1. Molární zlomek složky C určíme ze vztahu (6.48), z něhož také plyne, že body nad úsečkou, která spojuje bod A a bod B, nemají fyzikální význam (odpovídal by jim záporný molární zlomek složky C).

Vrcholy tohoto koncentračního trojúhelníka odpovídají čistým látkám a strany trojúhelníka jednotlivým binárním podsystemům. Základna odpovídá binárnímu systému A + C ($x_B = 0$), výška systému B + C ($x_A = 0$) a přepona systému A + B ($x_C = 0$). Body uvnitř trojúhelníka reprezentují ternární složení s nenulovým molárním zlomkem kterékoliv složky. Konstantním hodnotám molárního zlomku složky odpovídají úsečky rovnoběžné se stranou protilehlou k vrcholu dané složky (na obr. 6.19a jsou tyto úsečky zakresleny čárkovaně). Rovnoběžky se stranou BC (svislé úsečky) odpovídají tedy konstantním hodnotám x_A , rovnoběžky se stranou AC (vodorovné) konstantním hodnotám x_B a rovnoběžky se stranou AB pak konstantním hodnotám x_C .

Všimněme si nyní přímky c , která prochází počátkem čili čistou složkou C. Pro tuto přímku platí $\Delta x_B / \Delta x_A = x_B / x_A = n_B / n_A = \text{konst}$, to znamená, že podél této přímky zůstává zachován poměr mezi molárními zlomky (a i látkovým množstvím) složek B a A. Mění-li se složení soustavy podél přímky c směrem ke složce C, vzrůstá obsah C v uvažované směsi. Podobnou vlastnost mají i přímky a a b . Např. blížíme-li se k bodu A podél přímky a , zvyšuje se postupně molární zlomek látky A (při zachování poměru x_B / x_C). V bodě A platí $x_A = 1$.



Obr. 6.20: Heterogenní ternární systém s jedním heterogenním binárním subsystémem

Použití pravoúhlých koncentračních trojúhelníků je sice velmi jednoduché, avšak tvar křivek v nich zobrazených závisí na zvoleném pořadí látek. Důvod pro tuto asymetrii je v „nerovnoprávnosti“ binárních systémů: binárnímu systému A + B přísluší větší úsečka (přepona) než zbývajícím dvěma. Z těchto důvodů se většinou dává přednost zobrazení v rovnostranném trojúhelníku – viz obr. 6.19b. Při použití rovnostranných koncentračních trojúhelníků platí stejná pravidla jako pro trojúhelníky pravoúhlé. Např. bod H na obr. 6.19b odpovídá binárnímu systému B + C obsahujícímu 60 % B. Postup od bodu H k čisté složce A podél úsečky a můžeme realizovat tak, že ke směsi B + C, která obsahuje 60 % B a 40 % C, budeme přidávat složku A. Chceme-li dosáhnout bodu H_1 , můžeme potřebné množství složky A určit podle pákového pravidla

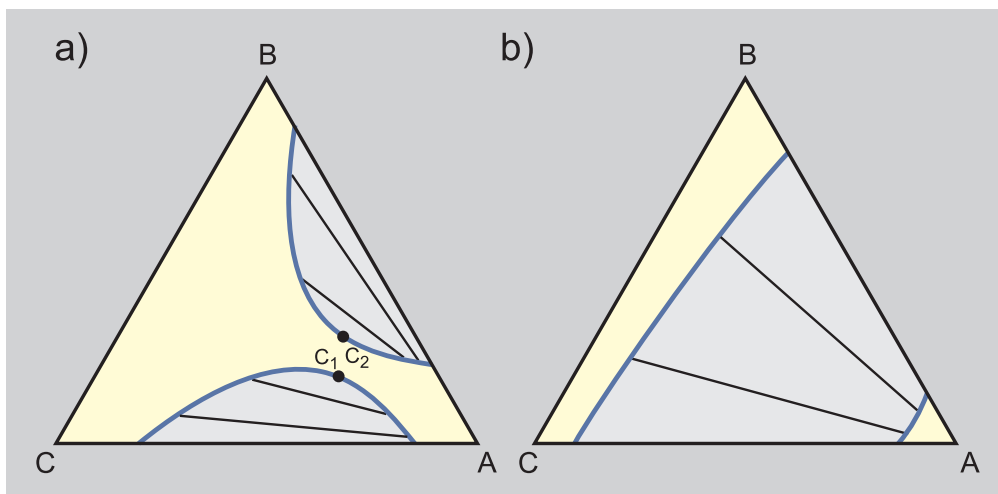
$$n_A = n_{BC} \frac{x_i^{H_1} - x_i^H}{x_i^A - x_i^{H_1}} \quad i = 1 \text{ nebo } 2 \text{ nebo } 3 \quad (6.49)$$

kde n_{BC} udává látkové množství směsi B + C odpovídající bodu H, n_A látkové množství čisté složky A a $(x_i)_{H_1}$ je molární zlomek složky i (kterékoli) v bodě H_1 atp.

6.5.6 Základní typy ternárních rovnovážných diagramů

Na obr. 6.20 je uveden nejčastější typ ternárního diagramu, ve kterém za dané teploty a tlaku je jeden binární systém (A + C) omezeně mísitelný a zbývající binární systémy (A + B) a (B + C) jsou neomezeně mísitelné. Vzájemná rozpustnost látek A a C je vyznačena body X_1 a X_2 . Křivka $X_1C_1X_2$ tvoří hranici mezi homogenní a heterogenní oblastí a označuje se jako **binodální křivka**. Pokud bychom smíchali čisté látky v takovém poměru, který odpovídá bodu F, získali bychom po smíchání homogenní jednofázovou směs. V případě bodu D bychom po důkladném promíchání obdrželi dvě fáze (vrstvy), jejichž složení leží na binodální křivce a jsou dána body Y_1 a Y_2 . Podle pákového pravidla (6.49) můžeme určit i relativní množství fází, tj.

$$\frac{\bar{n}}{n} = \frac{x_i^D - x_i^{Y_1}}{x_i^{Y_2} - x_i^D}$$



Obr. 6.21: Nejčastější případy heterogenních ternárních systémů se dvěma heterogenními binárními subsystemy

kde x_i^D udává molární zlomek složky i v bodě D atp. Úsečka spojující body, jež jsou spolu v rovnováze, se nazývá **konoda** či méně správně spojovací přímka. Protože konody nejsou obecně rovnoběžné se základnou trojúhelníka, musejí se zjišťovat experimentálně.

Postupujeme-li od binárního systému A + C směrem k složce B, složení rovnovážných (koexistujících) fází se k sobě blíží a v bodě C_1 mají obě fáze (tj. obě kapalně vrstvy) totožná složení. Bod C_1 je tedy **kritickým bodem**.

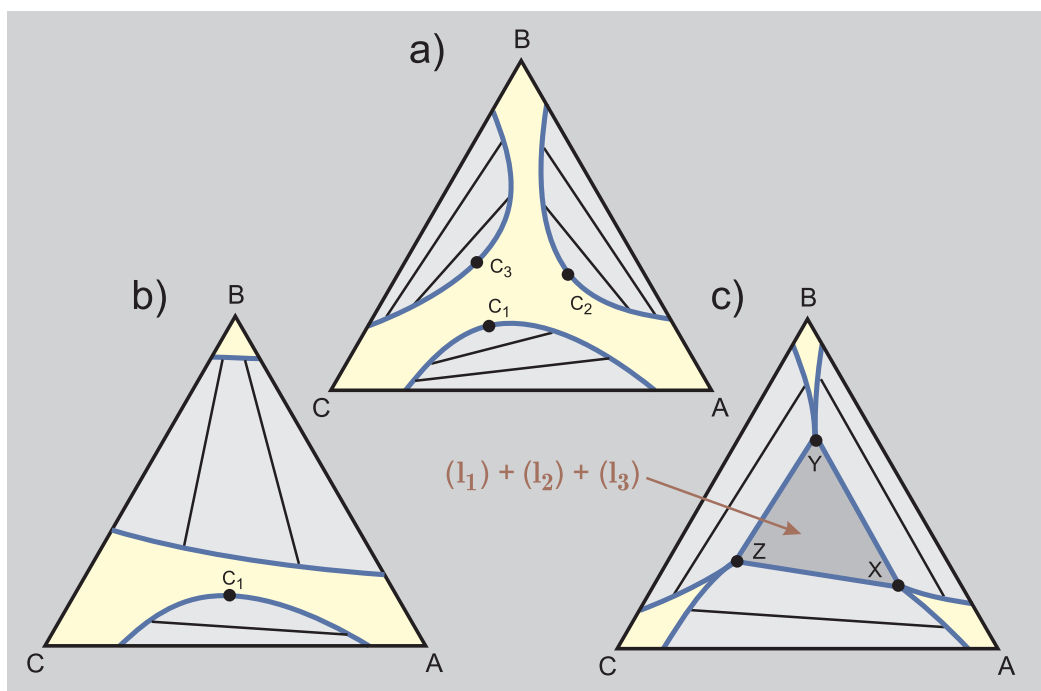
Na obr. 6.21 jsou uvedeny případy systémů, kdy dva binární podsystémy jsou omezeně mísitelné a třetí binární podsystém je homogenní. U systému na obr. 6.21a existují dvě navzájem oddělené heterogenní oblasti se dvěma kritickými body C_1 a C_2 a jedna oblast homogenní. Vykazují-li však oba binární podsystémy dostatečně velkou nemísitelnost, pak vymezení homogenní a heterogenní oblasti bude odpovídat obr. 6.21b.

Poměrně vzácné jsou ternární systémy, u nichž všechny tři binární podsystémy jsou heterogenní (viz obr. 6.22). Systém zakreslený na obr. 6.22c vykazuje v blízkosti čistých složek tři oddělené homogenní oblasti. Na tři heterogenní binární podsystémy navazují tři dvofázové oblasti, které ve vnitřním trojúhelníku XYZ tvoří třífázovou oblast. V ní se příslušná směs rozpadne na tři kapalně fáze, jejichž složení odpovídá bodům X, Y a Z. Jako příklad takového systému může být jmenována směs heptan + voda + nitromethan za normálních teplot a tlaků. Podle toho, v jakém poměru smícháme tyto tři látky, můžeme získat jednofázový (homogenní), dvofázový či třífázový systém.

6.5.7 Nernstův rozdělovací zákon

Exaktní termodynamický popis rovnováhy kapalina–kapalina je poměrně složitý a vyžaduje při praktické aplikaci složité závislosti pro aktivitní koeficienty. My se dále zaměříme na jeden zvláštní, ale v praxi se často vyskytující případ ternárního systému, kdy látky A a C jsou téměř nemísitelné a koncentrace látky B je velmi nízká. V takovém případě pro jednu rovnovážnou fázi (odpovídající téměř čisté složce C) platí, že

$$\bar{x}_A \approx 0 \quad \bar{x}_B \rightarrow 0 \quad \bar{x}_C \approx 1$$



Obr. 6.22: Heterogenní ternární systém se třemi heterogenními binárními subsystémy, C_1 , C_2 , C_3 : kritické body, XYZ: vrcholy třífázové oblasti

a analogicky pro druhou rovnovážnou fázi (odpovídající téměř čisté složce A)

$$\bar{x}_A \approx 1 \quad \bar{x}_B \rightarrow 0 \quad \bar{x}_C \approx 0$$

Zkoumejme, v jakém vzájemném vztahu jsou koncentrace složky B v obou fázích. Tento vztah získáme z intenzivního kritéria rovnováhy pro složku B, vyjádřeného rovností aktivit složky B v obou rovnovážných fázích (viz (6.43)).

$$\bar{a}_B = \bar{x}_B \bar{\gamma}_B = \bar{a}_B = \bar{x}_B \bar{\gamma}_B$$

Připomeňme, že pro látku B používáme v obou fázích stejný standardní stav, a to čistou látku B. Protože uvažujeme nízké koncentrace složky B v obou rovnovážných fázích, které v našem případě odpovídají téměř čistým látkám A a C, nabývají aktivitní koeficienty složky B svých limitních hodnot a v nevelkém koncentračním rozsahu je můžeme považovat za koncentračně nezávislé. Platí tudíž

$$\frac{\bar{x}_B}{\bar{x}_B} = \frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_B} \approx \frac{\bar{\gamma}_B^\infty}{\bar{\gamma}_B^\infty} = K_{Nx} = \text{konst}$$

Tento vztah je v literatuře označován jako **Nernstův rozdělovací zákon**. Pro technické výpočty se formuluje často prostřednictvím látkových koncentrací

$$K_{Nc} = \frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_B}$$

kde $\bar{c}_B$ a $\bar{c}_B$ vyjadřují koncentraci složky B v první, respektive druhé fázi.

6.6 Rovnováha kapalina–tuhá fáze

Z dosud probíraných typů rovnováh jsou tyto rovnováhy nejpestřejší, na čemž se podílejí především tyto skutečnosti:

- a) pevná neboli tuhá fáze může být nejen směsí obou látek (tuhý roztok), ale daleko častěji čisté složky tvoří samostatné tuhé fáze,
- b) tuhé látky mohou existovat v několika modifikacích,
- c) v tuhé fázi často probíhají chemické reakce, při nichž vznikají nové sloučeniny, které významně ovlivňují příslušný fázový diagram.

V rámci bakalářského kurzu si uvedeme jen dva základní typy fázových diagramů tuhá fáze–kapalina odpovídající případům, kdy složky v tuhé fázi jsou buď navzájem nemísitelné nebo naopak mísitelné neomezeně. Vedle kvalitativního popisu těchto diagramů se budeme zabývat i termickou analýzou, která je velmi účinnou experimentální metodikou ke konstrukci fázových diagramů tuhá fáze–kapalina.

V celém tomto oddíle budeme předpokládat konstantní atmosférický tlak a nebudeme uvažovat přítomnost plynné fáze. Gibbsovo pravidlo budeme tudíž aplikovat ve tvaru

$$v = k - f + 2 - C = k - f + 2 - 1 = k - f + 1 \quad (6.50)$$

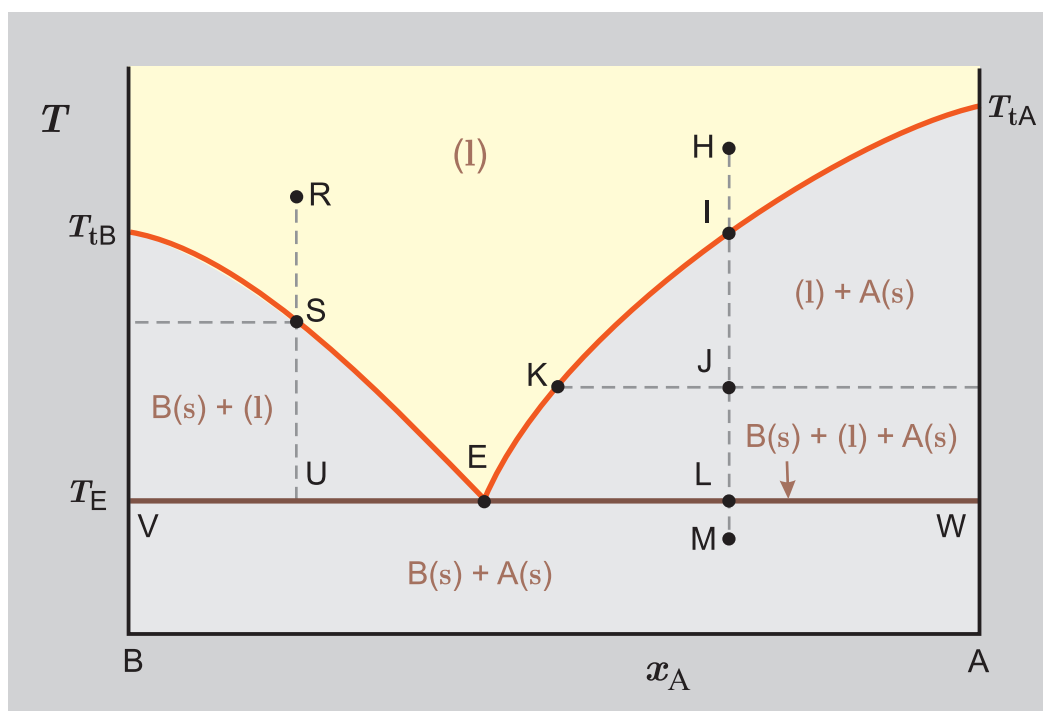
6.6.1 Systém, jehož složky se neomezeně mísí v kapalně fázi, ale v tuhé fázi jsou nemísitelné

Případ, kdy složky jsou v tuhé fázi zcela nemísitelné, je velmi častý. Důvodem je skutečnost, že atomy či molekuly se obvykle liší svou velikostí či svým prostorovým uspořádáním a nejsou proto v mřížce krystalů vzájemně zastupitelné.

Na obr. 6.23 uvádíme fázový diagram tohoto typu systému. Diagram obsahuje čtyři oblasti, ve kterých se nacházejí v rovnováze příslušné fáze. Teploty T_{tB} resp. T_{tA} představují normální teploty tání čistých složek B resp. A.⁸ Při teplotách vyšších než odpovídá bodům na křivce $T_{tB}ET_{tA}$ – tzv. **křivka bodů tuhnutí** či **křivka liquidu** – se v systému nachází pouze homogenní kapalná fáze obsahující látky A a B. V oblasti B(s) + (l) se nachází čistá tuhá složka B a kapalná fáze, v oblasti (l) + A(s) je v rovnováze kapalná fáze a čistá tuhá složka A. Složení kapalně fáze je vždy dáno průsečíkem izotermy s příslušnou větví křivky liquidu. Pod teplotou T_E je v systému fyzikální směs tuhých čistých látek A a B. Speciální případ nastává při teplotě T_E . V systému jsou v rovnováze tři fáze: kapalná a obě tuhé čisté látky.

Uvažujme nyní systém o složení, které odpovídá bodu H. Při teplotě vyšší než odpovídá bodu I bude v systému homogenní kapalná směs. Při snížení teploty pod hodnotu T_I se začnou z homogenní kapalně fáze nasycené látkou A vylučovat první krystaly tuhé čisté látky A, neboť se systém dostal do heterogenní oblasti tvořené tuhoun čistoun látkou A a kapalnoun fází. Poklesne-li např. teplota až na hodnotu T_J , která odpovídá bodu J, budou tedy v systému dvě fáze: čistá tuhá složka A a kapalná směs o složení, které odpovídá bodu K. Relativní množství fází je určeno pákovým pravidlem – délka úsečky JK je úměrná množství čisté tuhé složky A.

⁸V dále uvedených diagramech budeme používat tohoto označení (místo delšího $T_{NBT,B}$ resp. $T_{NBT,A}$).



Obr. 6.23: Fázový diagram (s)+(l) u látek mísitelných v kapalně a nemísitelných v tuhé fázi

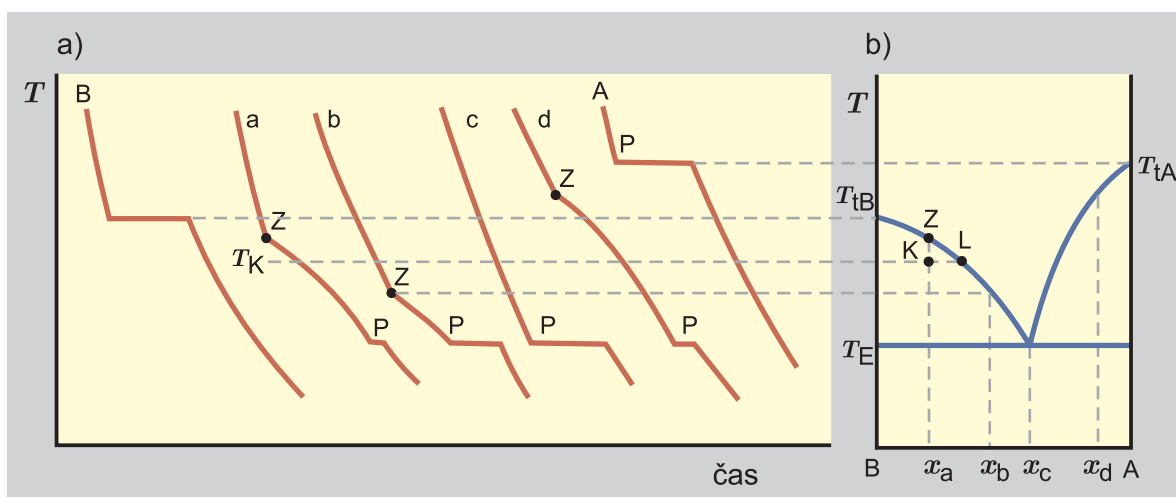
Kdybychom ochlazovali homogenní směs danou bodem R, pak při dosažení teploty T_S se začnou rovněž vylučovat tuhé krystaly, tvořené tentokrát čistou složkou B. Křivka $T_{tB}E$ udává tudíž rozpustnost složky B zatímco křivka $T_{tA}E$ rozpustnost složky A – viz obr. 6.23. Při teplotě T_E se křivky rozpustnosti složky A a složky B protínají a v systému jsou v rovnováze tři fáze: kapalná směs o složení E a obě tuhé čisté složky. Bod E odpovídá nejnižší teplotě, při které může být v systému ještě kapalná fáze; označuje se jako **eutektický⁹ bod**, teplota T_E jako **eutektická teplota**. Podle Gibbsova fázového pravidla (6.50) má binární třífázová soustava za konstantního tlaku nulový počet stupňů volnosti. Chceme-li tudíž snížit teplotu pod hodnotu T_E , musí kapalná fáze vymizet; pokud bychom teplotu T_E překračovali zdola, musela by vymizet jedna z tuhých fází.

Vraťme se nyní k ochlazování směsi určené bodem H. Těsně před dosažením eutektické teploty T_E jsou v systému krystaly čisté látky A (jejich relativní množství je úměrné úsečce LE), které je možné principiálně oddělit a tak získat čistou složku A. Při dalším ochlazování vzniká z eutektické směsi dané bodem E tuhá fáze, která již obsahuje *fyzikální směs* tuhých látek A a B, krystalujících nejčastěji ve formě jednotlivých vrstev.

6.6.2 Experimentální stanovení rovnováhy mezi kapalnou a tuhou fází

Při sestavování fázového diagramu vycházíme z experimentálních dat, která se získávají různými metodami. Jeden z možných postupů, který se často používá u vodných

⁹Z řeckého *eutektos* – snadno tavitelný.



Obr. 6.24: Křivky chladnutí u jednoduchého fázového diagramu s eutektickým bodem

roztoků různých solí, spočívá v analýze nasyceného roztoku odebraného při teplotě T . Nevýhodou tohoto postupu je právě nutnost analýzy, která nemusí být jednoduchá, a potíže s odběrem nasyceného roztoku, který nesmí obsahovat rovnovážnou tuhou fázi.

Velmi efektivní metodou je tzv. **termická analýza**, u které odpadá analýza směsi, neboť měříme pouze teplotu systému v závislosti na čase při jeho definovaném ohřívání či ochlazování. Postup se dá snadno automatizovat a k dispozici je široká paleta komerčních přístrojů. V nejjednodušším provedení se postupuje tak, že si navážením připravíme řadu směsí. Příslušné směsi zhomogenizujeme zahřátím na vyšší teplotu (nad teplotu tuhnutí). Po homogenizaci necháme směs definovaným způsobem chladnout a zaznamenáváme teplotu systému (směsi) v závislosti na čase. Takto získáme křivky podobné těm, které jsou uvedeny na obr. 6.24 a které se označují jako **křivky chladnutí**.

Uvažujme nejprve případ čisté látky B – první křivka na obr. 6.24a. Teplota systému klesá rychlostí úměrnou rozdílu teploty systému a teploty okolí. Po dosažení teploty tání T_{tB} klesne počet stupňů volnosti na nulu ($v = k - f + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$) a má-li teplota dále klesat, musí se kapalná fáze zcela přeměnit na tuhou. Aby toto ztuhnutí kapalně fáze mohlo proběhnout, musí se odebrat příslušné teplo tuhnutí. Protože odběr tepla probíhá konečnou rychlostí, zůstane po určitou dobu teplota systému nezměněna a na křivce chladnutí se objeví zřetelná prodleva (teplota systému zůstává konstantní), která bude tím delší, čím bude chlazení pomalejší a čím větší bude teplo tání. Odvádíme-li ze systému teplo rychlostí $dQ/d\tau = 10 \text{ J s}^{-1}$ a v systému máme $0,1 \text{ mol}$ látky o entalpii tání $10\,000 \text{ J mol}^{-1}$, bude doba prodlevy rovna

$$\tau_{\text{prodleva}} = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_m n}{dQ/d\tau} = 10\,000 \cdot 0,1 / 10 = 100 \text{ s}$$

Jakmile veškerá kapalná fáze ztuhne, může teplota opět klesat.

Na křivce *a* (podobně i u křivek *b*, *d*), která odpovídá směsi o složení x_a , pozorujeme zlom Z i prodlevu P. Křivka chladnutí zůstává hladká až do dosažení teploty liquidu (teploty tuhnutí), kdy se začne vylučovat tuhá fáze (v případě křivky *a* je to čistá

látka B). Předpokládejme, že teplota klesla až na hodnotu T_K , která je o něco nižší než teplota liquidu směsi o složení x_a . Při této teplotě je v rovnováze kapalná směs o složení odpovídajícím bodu L a čistá tuhá složka B – viz obr. 6.24b. Aby teplota klesla o hodnotu $T_Z - T_K$, musí se odvést nejen teplo na chlazení systému (závislé na tepelné kapacitě, a ta se jen nepatrně mění s teplotou systému), ale i teplo tuhnutí, které je úměrné množství vyloučené tuhé fáze. Z tohoto důvodu se oproti prostému ochlazování homogenního systému musí u heterogenního systému odvést více tepla. Při konstantní rychlosti odvodu tepla potřebujeme delší dobu na odpovídající snížení teploty, z čehož plyne zlom Z na křivce chladnutí. Klesne-li teplota až na eutektickou teplotu, začíná vypadávat i druhá čistá složka a teplota zůstane konstantní tak dlouho (počet stupňů volnosti $v = 0$), dokud nevymizí kapalná fáze. Proto také délky prodlev nejsou u různých směsí stejné, ale jsou úměrné množství kapalné fáze přítomné v systému při dosažení eutektické teploty. Při ochlazování eutektické směsi (křivka c) dostaneme pouze prodlevu jako u čisté látky.

Zde znázorněný průběh křivek chladnutí odpovídá fázovému diagramu s eutektickým bodem. U jiných fázových diagramů mohou křivky chladnutí vykazovat více zlomů a nemusí mít také žádnou prodlevu. Obecně lze říci, že prodleva se vyskytuje vždy v těch případech, kdy počet stupňů volnosti klesne na nulu. Zlom na křivce chladnutí se vyskytuje tehdy, poklesne-li počet stupňů o jeden, avšak ne na nulu.

6.6.3 Kryoskopie

Přidání netěkavé látky do rozpouštědla má za následek zvýšení teploty varu (odd. 6.3.6), ale na druhé straně způsobuje také snížení teploty tání (pokud ovšem nedochází k tvorbě tuhého roztoku – viz odd. 6.6.4). Na měření poklesu teploty tání přídatkem jiné látky (která nemusí být v tomto případě netěkavá) je založeno kryoskopické stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky.

Postup stanovení je podobný jako u ebulliometrie. Nejdříve se změří normální teplota tání čistého rozpouštědla, k rozpouštědлу se přidá známé množství rozpuštěné látky a znovu se určí normální teplota tání. Z rozdílu

$$\Delta T_t = T_{\text{NBT, rozpouštědlo}} - T_{\text{NBT, roztok}}$$

se vypočte molární hmotnost rozpuštěné látky podle vztahu

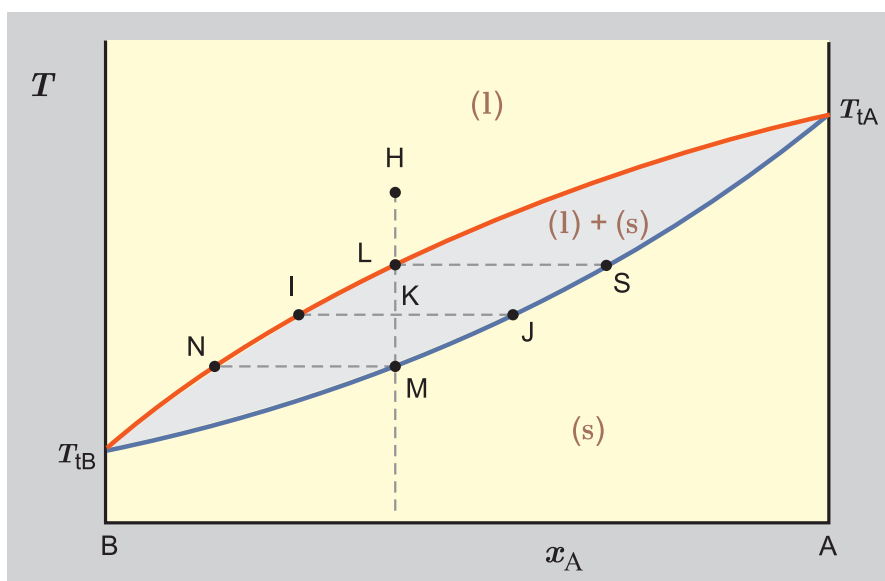
$$\Delta T_t = K_K m_2 = K_K \frac{m_2}{m_1 M_2}$$

kde m_1 , m_2 a M_2 mají stejný význam jako ve vztahu (6.38) a K_K je tzv. kryoskopická konstanta, jejíž hodnoty lze pro některá rozpouštědla nalézt v tab. 6.2. Pro kryoskopickou konstantu lze odvodit vztah

$$K_K = \frac{RT_{\text{NBT},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{tání}} H_{m1}}$$

kde $T_{\text{NBT},1}$, $\Delta_{\text{tání}} H_{m1}$ a M_1 označují normální teplotu tání, molární entalpii tání a molární hmotnost rozpouštědla.

Vzhledem k tomu, že entalpie tání jsou obvykle téměř o řád menší než entalpie výparné, je také kryoskopická konstanta větší než ebullioskopická konstanta, a tak je možno pomocí kryoskopie určovat molární hmotnosti přesněji nebo u látek s vyšší molární hmotností než u ebullioskopie.



Obr. 6.25: Fázový diagram u systému, jehož složky jsou zcela mísitelné v kapalně i tuhé fázi

6.6.4 Systém, jehož složky jsou v kapalně i tuhé fázi neomezeně mísitelné

Pokud jsou látky mísitelné v kapalně i tuhé fázi, je výsledkem jejich chování často fázový diagram uvedený na obr. 6.25. Diagram je rozdělen na tři oblasti: oblast homogenní kapaliny (nad křivkou liquidu $T_{tB}LT_{tA}$), oblast homogenní tuhé fáze (pod křivkou solidu $T_{tB}ST_{tA}$) a heterogenní oblast (mezi křivkami liquidu a solidu), kde jsou při dané teplotě v rovnováze kapalná i tuhá fáze. Diagram je zcela analogický t - x_1 - y_1 diagramu u rovnováhy kapalina-pára.

Při ochlazování kapalně směsi odpovídající bodu H se objeví při překročení bodu L první množství tuhé fáze o složení, které je reprezentováno bodem S. Při teplotě, která odpovídá bodu K, budou v systému dvě fáze: kapalná I a tuhá J. Jejich relativní množství je opět určeno pákovým pravidlem. Při poklesu teploty až k bodu M zbývá v systému jen infinitezimální množství kapalně fáze o složení, které odpovídá bodu N. Složení rovnovážné tuhé fáze se stává totožné s původním složením systému.

Fázový diagram na obr. 6.25 se vyskytuje u systému s relativně malými odchylkami od ideálního chování v obou fázích. Při větších odchylkách a při zachování vzájemné mísitelnosti se na křivkách solidu a liquidu mohou vyskytnout extrémy, a to maxima i minima.

Pokud bychom pomocí termické analýzy proměřovali systém, který patří do této skupiny, zjistili bychom, že na křivkách chladnutí se vyskytují pouze dva zlomy a žádné prodlevy. Pouze v případě systémů, u nichž se vyskytuje extrém na křivce liquidu a solidu, bychom zjistili při složení, které odpovídá extrému, jen jedinou prodlevu a žádný zlom.

Kapitola 7

Chemická rovnováha

Až dosud jsme při popisu chemické přeměny systému předpokládali u každé chemické reakce 100 % přeměnu výchozích látek na produkty (např. v odd. 3.5), a to bez ohledu na reakční podmínky (teplota, tlak a vstupní složení). Tak tomu ve skutečnosti obecně není. Je velké množství reakcí různých typů, kdy přeměna výchozích látek na produkty je pouze částečná a rozsah této přeměny výrazně závisí na volbě reakčních podmínek (teplota, tlak, vstupní složení).

V této kapitole se budeme zabývat problematikou stanovení rovnovážného stavu uzavřeného systému, ve kterém probíhá *pouze jedna chemická reakce* (případ, kdy chemická přeměna systému je charakterizována průběhem několika chemických reakcí, bude probrán v magisterském kurzu). Výpočet chemické rovnováhy uzavřeného systému vždy spočívá v simultánním řešení příslušné rovnovážné podmínky a bilančních rovnic. Bilanční rovnice (ať už látkové nebo energetické) jsou pro praxi chemického inženýra velmi důležité a výkladu rovnic látkové bilance je věnován první oddíl této kapitoly. V druhém oddíle je pak uvedena obecná podmínka chemické rovnováhy uzavřeného izotermicky-izobarického systému konajícího pouze objemovou práci, třetí oddíl pojednává o vlastnostech a výpočtu rovnovážné konstanty a konečně ve čtvrtém oddíle budeme diskutovat vliv reakčních podmínek na rovnovážné složení. Po těchto čtyřech obecných částech je další výklad věnován aplikacím získaných poznatků, a to jak v systémech obsahujících pouze neelektrolyty, tak i v systémech obsahujících též elektrolyty. V dalším textu již nebude vždy explicitně zdůrazňováno, že se omezuje na uzavřený systém, tedy na systém, který může s okolím vyměňovat energii ale nikoliv hmotu.

7.1 Rovnice látkové bilance

Jak již bylo v úvodu naznačeno, bilanční rovnice se dělí na dvě základní skupiny. V prvním případě se jedná o rovnice látkové bilance, které jsou matematickým vyjádřením podmínky, že systém během studovaného děje nevyměňuje hmotu s okolím. Druhou skupinu bilančních rovnic tvoří tzv. energetické bilanční rovnice, které opět v matematické formě popisují pravidla výměny energie mezi systémem a okolím během studovaného děje. Vy jste se s jednou z nejjednodušších forem energetické bilance setkali v odd. 3.5.4 při výpočtu adiabatické teploty reakce, kdy je požadováno, aby veškeré teplo uvolněné při reakci se spotřebovalo na ohřátí produktů (podmínka adiabatičnosti systému). V tomto oddíle se budeme věnovat rovnicím látkové bilance.

7.1.1 Látkové bilance u jedné chemické reakce

Připomeňme si úmluvu, kterou jsme udělali v úvodu oddílu 3.5 o termochemii a která se týkala znaménka stechiometrického koeficientu ν_i : Jestliže látka vystupuje na levé straně chemické reakce (výchozí látka), pak $\nu_i < 0$. V opačném případě (látka je produktem) je znaménko stechiometrického koeficientu kladné, $\nu_i > 0$. Je zřejmé, že změny látkových množství látek účastnících se dané chemické reakce nejsou nezávislé. Tak např. z reakce



vyplývá, že zreaguje-li ξ mol látky A, musí též zreagovat 3ξ mol látky B a vzniknout 2ξ mol látky C a ξ mol látky D. V případě, že v uzavřeném systému probíhá pouze jedna chemická reakce, mají rovnice látkové bilance obecný tvar

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (7.1)$$

kde n_i je látkové množství i -té látky, $n_{i,0}$ je látkové množství i -té látky na počátku a ξ je **rozsah reakce**, jehož absolutní hodnota udává „vzdálenost“ od počátečního stavu. Symbolem k značíme počet látek, které se účastní reakce.

Příklad. Jako příklad uvažujme výrobu amoniaku¹ NH_3 , která probíhá v plynné fázi dle reakce



kde vstupní směs obsahuje pouze dusík a vodík. Určete složení rovnovážné směsi, jestliže ve vstupní směsi je 40 mol. % N_2 a v rovnovážné směsi bylo stanoveno 12 mol. % H_2 .

Protože nám jde o stanovení intenzivních veličin, můžeme zvolit v počáteční směsi libovolné látkové množství vstupních látek respektující zadané vstupní složení, tj. např. 2 mol dusíku a 3 mol vodíku nebo 4 mol dusíku a 6 mol vodíku nebo 40 mol dusíku a 60 mol vodíku atd. Vlastním výpočtem se přesvědčte, že vypočtené rovnovážné složení je pro všechny uvedené možnosti stejné. Zde zvolíme poslední variantu. Ze stechiometrie uvažované reakce vyplývá, že zreaguje-li ξ mol dusíku, pak musí též zreagovat 3ξ mol vodíku a vzniknout 2ξ mol amoniaku. Bilanční rovnice (7.1) zapíšeme přehledně do tabulky:

látka	počáteční stav ($n_{i,0}$)	rovnovážný stav (n_i)
N_2	40	$40 - \xi$
H_2	60	$60 - 3\xi$
NH_3	0	2ξ
$n^{(\text{g})}$	100	$100 - 2\xi$

Všechny údaje jsou v molech. Např. množství dusíku v molech klesne z počátečních 40 na $n_{\text{N}_2} = 40 - \xi$. V posledním řádku $n^{(\text{g})}$ je celkové látkové množství plynné fáze. Rozsah reakce ξ určíme z podmínky, že rovnovážná směs obsahuje 12 mol. % vodíku:

$$100 \frac{n_{\text{H}_2}}{n^{(\text{g})}} = 100 \frac{60 - 3\xi}{100 - 2\xi} = 12$$

¹Podle nové mezinárodní terminologie bude brzy nutné užívat název *azan* místo názvu *amoniak*.

Řešením rovnice získáme $\xi = 17,39$ mol a z bilančních rovnic pak snadno určíme rovnovážné hodnoty molárních zlomků dusíku ($x_{\text{N}_2} = (40 - \xi)/(100 - 2\xi) = 0,347$) a amoniaku ($x_{\text{NH}_3} = 2\xi/(100 - 2\xi) = 0,533$).

Hodnota rozsahu reakce může obecně nabývat kladných i záporných hodnot. Jestliže ve vstupní směsi jsou přítomny všechny látky, tj. $n_{i,0} > 0$, $i = 1, 2, \dots, k$, pak v případě průběhu reakce směrem k produktům je $\xi > 0$, ale v opačném směru je $\xi < 0$. Z podmínek $n_i \geq 0$, $i = 1, 2, \dots, k$, lze snadno odvodit, že rozsah reakce vždy leží v nějakém uzavřeném konečném intervalu $\langle \xi_{\min}, \xi_{\max} \rangle$. Např. v předchozím příkladě platí $\xi_{\min} = 0$ a $\xi_{\max} = 20$ mol. ■

7.1.2 Použití stupně přeměny

Hodnota rozsahu reakce ξ sama o sobě (bez znalosti hodnot $\xi_{\min}$ a $\xi_{\max}$) neinformuje o míře chemické přeměny systému. Z uvedeného důvodu zavádíme další veličinu, která se nazývá **stupeň přeměny**. Stupeň přeměny definujeme pro systém, který ve vstupní směsi obsahuje pouze výchozí látky. Nejprve však zavedme pojem **klíčová látka**². Jedná se o látku, která by jako první vymizela ze systému při průběhu chemické reakce od výchozích látek k produktům. Ve výše uvedeném příkladu syntézy amoniaku je klíčovou látkou vodík. Jsou-li ve vstupní směsi pouze výchozí látky a jejich látková množství jsou v poměru jejich stechiometrických koeficientů (tedy např. 1:3 v případě syntézy amoniaku z dusíku a vodíku (7.2)), pak hovoříme o stechiometrické vstupní směsi. V tomto případě má každá výchozí látka vlastnost klíčové látky a je jedno, kterou z nich jako klíčovou zvolíme. Stupeň přeměny α zavádíme vztahem

$$\alpha = \frac{n_{1,0} - n_1}{n_{1,0}} \implies n_1 = n_{1,0}(1 - \alpha)$$

kde bez újmy na obecnosti předpokládáme, že klíčová látka má pořadové číslo jedna. Stupeň přeměny vždy leží v intervalu $\langle 0; 1 \rangle$, přičemž může nabývat obou krajních hodnot. Jeho hodnota nás informuje o míře chemické přeměny systému (hodnota $\alpha = 1$ odpovídá 100 % chemické přeměně klíčové látky, tj. maximálně možné chemické přeměně systému). Sami dokažte, že mezi stupněm přeměny α a rozsahem reakce ξ platí vztah $\alpha = -\nu_1 \xi / n_{1,0}$.

Příklad. Vyjádřeme rovnice látkové bilance pomocí stupně přeměny u příkladu syntézy amoniaku (7.2). Jak již bylo řečeno, klíčovou látkou je vodík. Ze stechiometrie uvažované reakce pak vyplývá

látka	počáteční stav	rovnovážný stav
N ₂	40	40 - 20 α
H ₂	60	60(1 - α) = 60 - 60 α
NH ₃	0	40 α
$n^{(g)}$	100	100 - 40 α

Ze zadané podmínky

$$100 \frac{n_{\text{H}_2}}{n^{(g)}} = 100 \frac{60 - 60\alpha}{100 - 40\alpha} = 12$$

²Někdy se též používá pojmu klíčová složka.

lze snadno určit stupeň přeměny $\alpha = 0,87$, tj. reakce proběhla z 87 %, či přesněji řečeno klíčová látka vodík zreagovala z 87 %. Mezi rozsahem reakce a stupněm přeměny platí v tomto případě vztah $\xi = 20\alpha$. ■

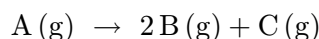
7.1.3 Bilance pomocí jiných veličin

Zatím v rovnicích látkové bilance vystupovala pouze látková množství (počet molů) jednotlivých látek. V řadě případů je však stav systému charakterizován jinými proměnnými, jako jsou např. látková koncentrace (dále jen koncentrace) látek v kapalných roztocích nebo parciální tlaky plyných látek. Vy se setkáte se dvěma případy:

1. Uvažujme izochorický děj homogenního systému. Typickým příkladem je kapalný roztok, kde případné objemové změny během reakce můžeme zanedbat. Pak v rovnicích látkové bilance (7.1) lze místo n_i užít c_i , kde $c_i = n_i/V$, $i = 1, 2, \dots, k$, je koncentrace i -té látky a V je celkový objem systému (tj. objem fáze, ve které jsou všechny látky uvažovány). Důvodem je skutečnost, že látková množství a koncentrace se v tomto případě liší pouze konstantním násobkem $1/V$.
2. Jestliže chemická přeměna ideálního plyného systému probíhá za konstantní teploty T a celkového objemu V , pak v rovnicích látkové bilance (7.1) lze místo n_i užít p_i , $i = 1, 2, \dots, k$, kde p_i je parciální tlak i -té látky. Tato skutečnost plyne ze vztahu mezi parciálním tlakem i -té látky, molárním zlomkem i -té látky y_i , celkovým tlakem p a koncentrací c_i

$$p_i = y_i p = \frac{n_i}{n} \cdot \frac{nRT}{V} = n_i \frac{RT}{V} = c_i RT \quad (7.3)$$

Příklad. Uvažujme uzavřenou nádobu s pevnými stěnami, ve které za konstantní teploty 500 K probíhá reakce



kde na počátku je za tlaku 100 kPa přítomna pouze látka A. Stanovte rovnovážné hodnoty molárních zlomků a koncentrací, jestliže v rovnovážném stavu byl v nádobě naměřen tlak 220 kPa. Předpokládejte ideální chování plyné směsi.

Bilanci provedeme v tlacích, a proto i rozsah reakce ξ má rozměr tlaku a údaje do tabulky vyplňujeme v kPa.

látka	počáteční stav	rovnovážný stav
A	100	$100 - \xi$
B	0	2ξ
C	0	ξ
p	100	$100 + 2\xi = 220$

Z posledního řádku, který obsahuje celkový tlak, vypočteme $\xi = 60$ kPa. Z definičního vztahu $p_A = y_A p$ plyne $y_A = p_A/p = (100 - 60)/220 = 0,182$. Analogicky $y_B = 0,545$ a $y_C = 0,273$. Hodnoty koncentrací určíme ze vztahu $p_i = c_i RT$, viz (7.3). ■

7.2 Podmínka rovnováhy

Jak již bylo řečeno v úvodu k této kapitole, výpočet chemické rovnováhy spočívá v simultánním řešení rovnovážných a bilančních podmínek. V tomto oddíle uvedeme rovnovážnou podmínku pro chemickou reakci probíhající za konstantní teploty T a tlaku p v uzavřeném systému, který koná nejvýše objemovou práci. V technické praxi probíhá samozřejmě řada reakcí i za jiných než izotermicky-izobarických podmínek (např. za konstantní teploty a objemu nebo za adiabatických podmínek). V závěru kapitoly ukážeme, jak lze rovnovážnou podmínku odvozenou pro děj za konstantní teploty a tlaku využít pro výpočet rovnováhy za konstantní teploty a objemu.

Z II. věty termodynamické vyplývá, že samovolná chemická přeměna ve výše uvedeném systému je doprovázena klesáním hodnoty celkové Gibbsovy energie G tohoto systému až do rovnovážného stavu, kdy G nabývá nejmenší možné hodnoty, které lze dosáhnout za předpokladu platnosti bilančních rovnic. Uvažujme systém, ve kterém probíhá právě jedna chemická reakce s bilanční podmínkou (7.1). Gibbsova energie systému je pak funkcí pouze rozsahu reakce ξ , tj. $G = G(\xi)$, $\xi \in \langle \xi_{\min}, \xi_{\max} \rangle$, kde hodnoty $\xi_{\min}$ a $\xi_{\max}$ jsou určeny z podmínky nezápornosti látkového množství každé látky. V matematice jste probírali, že funkce diferencovatelná na konečném uzavřeném intervalu³ má absolutní minimum buď ve stacionárním nebo krajním bodě tohoto intervalu (stacionární bod je bod, ve kterém je první derivace vyšetřované funkce rovna nule). V tomto úvodním kurzu se budeme převážně zabývat případy, kdy všechny uvažované látky jsou v rovnovážném stavu přítomny (byť i třeba ve velmi malém množství), a tedy rovnovážný stav se realizuje ve vnitřním (stacionárním) bodě intervalu $\langle \xi_{\min}, \xi_{\max} \rangle$. Druhému případu, kdy během průběhu chemické reakce jedna či více látek zcela vymizí ze systému a rovnovážný stav se realizuje buď v bodě $\xi = \xi_{\min}$ nebo v bodě $\xi = \xi_{\max}$, se budeme věnovat jen okrajově. Lze ukázat, že druhý případ může nastat jen u heterogenního (tedy vícefázového) systému.

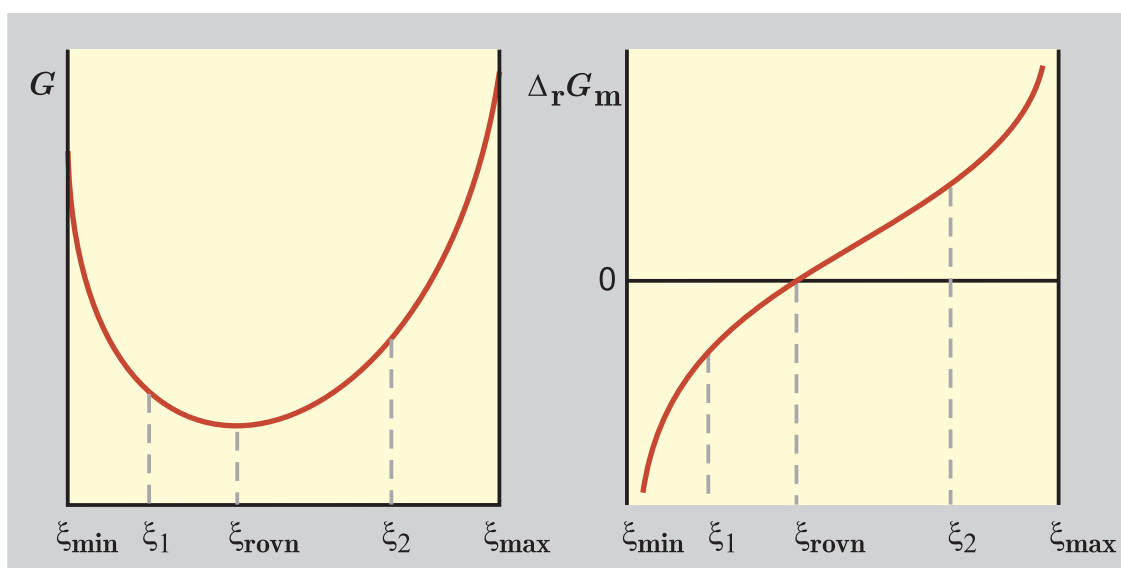
7.2.1 Reakční Gibbsova energie

Jak tedy bylo uvedeno, budeme hledat hodnotu rozsahu reakce ξ_{rovn} , pro kterou platí $dG/d\xi = 0$ v bodě $\xi = \xi_{\text{rovn}}$. Připomeňme si (viz kap. 5), že pro Gibbsovu energii systému G a pro její diferenciál dG platí (viz (5.25))

$$\begin{aligned} G &= \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \end{aligned}$$

kde μ_i je chemický potenciál i -té látky, $i = 1, 2, \dots, k$, S je entropie systému a V je jeho objem. Protože uvažujeme systém za konstantní teploty a tlaku, jsou první dva členy na pravé straně druhého vztahu nulové. Z rovnic látkové bilance (7.1) plyne $dn_i = \nu_i d\xi$,

³Stručné označení pro funkci spojitou na konečném uzavřeném intervalu, která má derivaci v každém vnitřním bodě tohoto intervalu.



Obr. 7.1: Závislost Gibbsovy energie G a reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G_m$ na rozsahu reakce ξ za konstantní teploty a tlaku

a tedy platí

$$dG = \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \right) d\xi \quad [T, p] \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i$$

Výraz na pravé straně druhého vztahu nazýváme v termodynamice **reakční Gibbsovou energií** $\Delta_r G_m$. Ta je tedy definována vztahem

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \quad (7.4)$$

Z tohoto definičního vztahu je vidět, že reakční Gibbsova energie je záporná (kladná) právě tehdy jestliže Gibbsova energie je klesající (rostoucí) funkcí rozsahu reakce. Důležitost hodnoty $\Delta_r G_m$ lze dobře pochopit z obr. 7.1, na kterém je vynesena typická závislost Gibbsovy energie G a reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G_m$ systému na rozsahu reakce ξ , $\xi \in \langle \xi_{\text{min}}, \xi_{\text{max}} \rangle$, za konstantní teploty a tlaku.⁴ Rovnovážný stav systému, tj. stav s nejmenší možnou hodnotou Gibbsovy energie, je charakterizován rovnovážnou hodnotou rozsahu reakce $\xi = \xi_{\text{rovň}}$, pro kterou platí $\Delta_r G_m = 0$. Je-li stav systému charakterizován rozsahem reakce $\xi = \xi_1$, pak funkce $G = G(\xi)$ je klesající funkcí v tomto bodě, tj. $\Delta_r G_m < 0$, a reakce bude probíhat zleva doprava. Je-li naopak stav systému charakterizován bodem $\xi = \xi_2$, pak $\Delta_r G_m > 0$ a chemická přeměna systému bude probíhat zprava doleva. To je přehledně uvedeno v tab. 7.1.

⁴Přesněji řečeno se jedná o závislost G a $\Delta_r G_m$ na ξ pro homogenní (např. plyný) systém. V případě heterogenního systému může být tato závislost poněkud složitější. O této problematice se krátce zmíníme v odd. 7.5.4.

Tabulka 7.1: Reakční Gibbsova energie $\Delta_r G_m$ a směr reakce

$\Delta_r G_m$	směr reakce
záporné	$\longrightarrow$
nula	rovnovážný stav
kladné	$\longleftarrow$

7.2.2 Rovnovážná konstanta

Naším cílem je vyjádřit rovnovážnou podmínku

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_r G_m = 0 \quad (7.5)$$

ve tvaru, který je vhodný k výpočtu rovnovážného složení systému. Chemický potenciál i -té látky se vyjadřuje ve formě součtu dvou členů (viz rovnice (5.33))

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (7.6)$$

kde první je chemickým potenciálem i -té látky ve zvoleném standardním stavu.

Protože jednotlivé látky mohou v uvažované reakci vystupovat v různých fázích (plynné, kapalné nebo pevné) a v různých formách (rozpouštědlo nebo rozpuštěná látka), užíváme symbol $^\ominus$ jako obecné označení standardního stavu (podrobněji viz následující odd. 7.2.3).

Druhý člen obsahující aktivitu i -té látky a_i vyjadřuje rozdíl mezi chemickým potenciálem i -té látky v uvažovaném systému a ve standardním stavu. Ze vztahů (7.4) a (7.6) plyne⁵

$$\Delta_r G_m = \sum_{i=1}^k \nu_i (\mu_i^\ominus + RT \ln a_i) = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

a tedy nakonec

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad (7.7)$$

kde

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus \quad (7.8)$$

je **standardní reakční Gibbsova energie**.

Vztahem

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K \quad (7.9)$$

⁵Symbol $\prod$ je symbol pro součin, $\prod_{i=1}^k q_i = q_1 q_2 \cdots q_k$.

je definována **rovnovážná konstanta** K . Z definice vyplývá, že rovnovážná konstanta je bezrozměrná veličina. Spojením vztahů (7.5), (7.7) a (7.9) obdržíme výslednou rovnovážnou podmínku ve tvaru

$$K = \prod_{i=1}^k a_{i,\text{rovn}}^{\nu_i} \quad (7.10)$$

kde $a_{i,\text{rovn}}$ je aktivita i -té látky v rovnovážném stavu. V dalších aplikacích již nebudeme index rovn používat. Protože stechiometrické koeficienty výchozích látek (tj. látek na levé straně chemické reakce) jsou dle naší úmluvy záporná čísla, je ve skutečnosti na pravé straně této rovnovážné podmínky zlomek, v jehož čitateli vystupují aktivity produktů a ve jmenovateli aktivity výchozích látek. Název *rovnovážná konstanta* je historickým názvem a označení *konstanta* nelze chápat v matematickém slova smyslu. Z definičního vztahu vyplývá, že hodnota rovnovážné konstanty závisí na volbě standardních stavů, neboť na této volbě závisí konkrétní hodnoty veličin μ_i° , $i = 1, 2, \dots, k$. Též pravá strana rovnovážné podmínky je závislá na volbě standardních stavů (viz následující odd. 7.2.3). Rovnovážný stav systému však na volbě standardních stavů nezávisí (příroda neví, jak si je volíme). Volba standardních stavů ovlivňuje formu, tj. „vzhled“ rovnovážné podmínky, avšak nikoliv její řešení (např. hodnotu ξ_{rovn}).

Hodnota rovnovážné konstanty závisí rovněž na zápisu chemické reakce. Jestliže vynásobíme původní chemickou reakci např. dvěma (tj. stechiometrické koeficienty vynásobíme dvěma), pak vznikne reakce, jejíž standardní reakční Gibbsova energie $\Delta_r G_m^\circ$ je dvakrát větší než $\Delta_r G_m^\circ$ původní reakce podle (7.8). Rovnovážná konstanta „nové“ reakce je tedy rovna druhé mocnině rovnovážné konstanty původní reakce (viz (7.9)). Vynásobíme-li původní reakci číslem -1 (tj. obrátíme její směr), pak změnímme znaménko standardní reakční Gibbsovy energie a rovnovážná konstanta nové reakce je převrácenou hodnotou rovnovážné konstanty původní reakce. Nicméně rovnovážný stav systému nemůže záviset na tom, jestli jsme reakci vynásobili nějakým nenulovým číslem. Je zřejmé, že vynásobení reakce nenulovým číslem β je ekvivalentní umocnění levé i pravé strany rovnovážné podmínky (7.10) na β , a tedy její řešení se nezmění.

Z uvedeného vyplývá, že *při zadání konkrétní hodnoty rovnovážné konstanty musí být též uvedena volba standardních stavů a přesný zápis chemické reakce*. Předběhneme poněkud výklad a konstatujeme, že při běžné volbě standardních stavů je rovnovážná konstanta ještě funkcí teploty. Interpretace rovnovážné podmínky (7.10) je tedy následující: Uvažujme uzavřený izotermicky-izobarický systém konající nejvýše objemovou práci. Pak při jakémkoliv vstupním složení a jakémkoliv tlaku nabudou rovnovážné hodnoty aktivit jednotlivých látek takových hodnot, že výraz na pravé straně vztahu (7.10) bude mít vždy stejnou hodnotu K . Hodnotu rovnovážné konstanty K při dané teplotě lze pak zjistit buď z experimentálních údajů pro jeden tlak a jedno vstupní složení nebo výpočtem hodnoty $\Delta_r G_m^\circ$ z termochemických dat a následným užitím definičního vztahu (7.9). Této problematice se budeme podrobně věnovat v dalších oddílech této kapitoly.

7.2.3 Volba standardních stavů a vyjádření aktivity

Tento oddíl využívá a přebírá řadu poznatků z odd. 5.4. Uvedeme běžně užívané standardní stavy a s nimi spojené výrazy pro aktivity jednotlivých látek.

Při vyjádření aktivity budeme vycházet z aproximace ideálního chování plynné směsi i roztoků (tj. u plynné směsi předpokládáme platnost stavové rovnice ideálního plynu a u kapalných či pevných roztoků klademe hodnoty aktivitních koeficientů látek v roztoku rovny jedné).

I když standardní stav látky lze volit v podstatě libovolným způsobem, přidržujeme se z praktických důvodů ustálené volby standardních stavů uvedené v předchozí kapitole. V tomto základním kurzu budeme zanedbávat tlakovou závislost termodynamických vlastností kondenzovaných látek i jejich směsí. S výjimkou oblasti vysokých tlaků ($p > 10$ MPa) se této aproximace při praktických výpočtech běžně používá. Proto v případech, kdy standardním stavem je stav kondenzované látky za určitých podmínek, není mezi těmito podmínkami uváděna hodnota tlaku, neboť na ní (dle naší úmluvy) nezáleží. Ze vztahu (7.6) vyplývá, že aktivita látky ve standardním stavu je rovna jedné (neboť $\ln 1 = 0$). Pro každou látku obsaženou ve studovaném systému budeme vždy užívat jeden ze tří následujících standardních stavů a tedy jedno ze tří vyjádření závislosti aktivity na intenzivních proměnných charakterizujících stav systému (teplota, tlak, složení):

Standardní stav č. 1 (°)

Standardním stavem je čistá látka chovající se jako ideální plyn za teploty systému a standardního tlaku $p^{\text{st}} = 101,325$ kPa. Pak za předpokladu platnosti aproximace uvedené v záhlaví tohoto oddílu platí (viz (5.34))

$$a_i = \frac{y_i p}{p^{\text{st}}} = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \quad (7.11)$$

kde y_i resp. p_i je molární zlomek resp. parciální tlak dané látky v plynné směsi.

Standardní stav č. 2 (•)

Standardním stavem je čistá kondenzovaná látka za teploty systému (zde neuvádíme hodnotu tlaku, protože dle naší úmluvy na hodnotě tlaku nezáleží). Pak za předpokladu platnosti aproximace uvedené v záhlaví tohoto oddílu platí (viz (5.30))

$$a_i = x_i \quad (7.12)$$

kde x_i je molární zlomek dané látky v roztoku. Z uvedeného vyplývá, že *je-li kondenzovaná fáze tvořena pouze jednou látkou, pak aktivita této látky je jednotková*. Standardní stav č. 2 se užívá u kondenzovaných látek, které za dané teploty mohou existovat jako čisté kondenzované látky. Studujeme-li např. kapalnou fázi obsahující vodu a ethanol za teploty 20°C , pak lze jak pro vodu, tak i pro ethanol zvolit tento standardní stav. Jedná-li se však o kapalnou fázi obsahující při stejné teplotě vodu a v ní rozpuštěný kyslík a dusík, pak standardní stav č. 2 lze použít pro vodu, avšak není vhodné jeho použití pro kyslík a dusík, které neexistují jako kapalné čisté látky při této teplotě (teplota systému je větší než kritické teploty obou látek).

Standardní stav č. 3 ^[c]

S tímto standardním stavem se setkáváme u (velmi) zředěných roztoků, kdy jedna či více látek jsou rozpuštěny v daném rozpouštědle, přičemž koncentrace rozpuštěných látek je výrazně nižší než koncentrace rozpouštědla. Pro rozpouštědlo volíme standardní stav č. 2, a tedy jeho aktivitu rovnou jedné, neboť jeho molární zlomek ve velmi zředěném roztoku je prakticky roven jedné, viz (7.12). Pro rozpuštěnou látku volíme jako standardní stav takový stav, kdy uvažovaná látka je za teploty systému rozpuštěná v roztoku⁶ a její koncentrace v roztoku je $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Pak za předpokladu platnosti aproximace uvedené v záhlaví tohoto oddílu platí (viz (5.38))⁷

$$a_i = \frac{c_i}{c^{\text{st}}} \quad (7.13)$$

kde c_i je koncentrace i -té látky v roztoku. Standardní stav č. 3 volíme pro látky, které jsou v „malém“ množství rozpuštěny v rozpouštědle, a které za dané teploty buď neexistují jako čisté kondenzované látky ve stejném skupenství (např. kyslík rozpuštěný v kapalném železe nebo roztok sacharózy ve vodě) nebo neexistují jako čisté látky vůbec (např. ion Cl^- ve vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové). Někdy jej volíme i v případech, kdy sice rozpuštěná látka existuje za dané teploty jako čistá kondenzovaná látka, avšak v rozpouštědle se vždy vyskytuje jen ve velmi malém množství. V případě volby standardního stavu č. 3 hovoříme o volbě standardního stavu nekonečného zředění, neboť lze ukázat, že vztah (7.13) odpovídá reálné hodnotě aktivity jen pro „velmi malé“ hodnoty koncentrací c_i .

Z definičního vztahu (7.9) vyplývá, že rovnovážná konstanta reakce o dané stechiometrii je pro právě uvedené standardní stavy funkcí teploty ale nikoliv tlaku (standardní stav č. 1 je vztažen k pevné hodnotě atmosférického tlaku, ostatní na tlaku prakticky nezávisí).

7.3 Určení rovnovážné konstanty

Chemický inženýr stojí v praxi obvykle před problémem, kdy ze znalosti rovnovážné konstanty má pro dané reakční podmínky určit rovnovážné složení systému. Jak však nejprve stanovíme hodnotu rovnovážné konstanty? Jak již bylo zmíněno v závěru oddílu 7.2.2, lze ji určit dvěma základními způsoby. První možností je výpočet z experimentálních údajů a druhou výpočet z tabelovaných termochemických dat. V prvním případě dosadíme experimentální údaje do pravé strany rovnice (7.10), kde teplotní, tlaková a koncentrační závislost aktivity a_i je dána volbou standardního stavu i -té látky, viz vztahy (7.11), (7.12) a (7.13). V druhém případě vyjdeme ze vztahu (7.9) a z určení hodnoty standardní reakční Gibbsovy energie při požadované teplotě.

⁶V definici tohoto standardního stavu se požaduje ideální chování roztoku. To zde není zdůrazněno, neboť v celé této kapitole uvažujeme jen ideální roztoky, viz úvodní část tohoto oddílu.

⁷V literatuře se obvykle na levé straně vztahu (7.13) píše symbol $a_i^{[c]}$, aby se zdůraznila volba standardního stavu na bázi koncentrace c_i a nikoliv na bázi molality m_i . V této kapitole budeme užívat standardní stav nekonečného zředění jen pro (velmi) zředěné vodné roztoky elektrolytů (viz odd. 7.5.6), kde obě koncentrační proměnné mají prakticky stejnou číselnou hodnotu (proč?). Proto jako koncentrační proměnnou budeme užívat pouze koncentraci.

7.3.1 Výpočet rovnovážné konstanty z experimentálních dat

Postup výpočtu rovnovážné konstanty z experimentálních dat lze nejlépe demonstrovat na konkrétním příkladě:

Příklad. Vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace kyseliny mravenčí ve vodném roztoku při 25 °C, jestliže jediným elektrolytem je kyselina mravenčí o počáteční koncentraci $c_{\text{kys},0} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. V rovnovážném stavu byl vodivostním měřením určen stupeň disociace $\alpha = 0,129$.

Nejprve dvě lingvistické poznámky. V elektrochemii užíváme zkrácená označení **disociační konstanta** případně **konstanta kyselosti** místo rovnovážná konstanta disociační reakce a stupeň disociace místo stupeň přeměny disociační reakce. Z tvaru disociační reakce (v odd. 7.5.6 budeme diskutovat o iontech H^+ a H_3O^+)



a ze vztahů (7.10), (7.12) a (7.13) plyne

$$K = \frac{a_{\text{HCOO}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HCOOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{c_{\text{HCOO}^-}}{c^{\text{st}}} \cdot \frac{c_{\text{H}^+}}{c^{\text{st}}} \cdot \frac{c^{\text{st}}}{c_{\text{HCOOH}}} = \frac{c_{\text{HCOO}^-} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{HCOOH}}} \cdot \frac{1}{c^{\text{st}}}$$

Pro rozpouštědlo (vodu) volíme vždy standardní stav č. 2 (•), a tedy $a_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$. Připomínáme též definici standardní koncentrace $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Z látkové bilance

látko	počáteční stav	rovnovážný stav
HCOOH	0,01	0,01 (1 - α)
HCOO ⁻	0	0,01 α
H ⁺	0	0,01 α

kterou píšeme v koncentracích a jednotkách mol dm^{-3} , a z hodnoty $\alpha = 0,129$ plyne

$$K = \frac{c_{\text{HCOO}^-} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{HCOOH}}} \cdot \frac{1}{c^{\text{st}}} = \frac{0,01\alpha \cdot 0,01\alpha}{0,01(1-\alpha)} \cdot \frac{1}{1} = \frac{0,00129^2}{0,00871} = 1,91 \cdot 10^{-4}$$

■

7.3.2 Výpočet rovnovážné konstanty z termochemických dat

Výpočet rovnovážné konstanty z termochemických dat je založen na stanovení hodnoty standardní reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G_m^\circ$ a následném užití definičního vztahu (7.9). Připomeňme, že hodnota standardní reakční Gibbsovy energie (viz vztah (7.8)) je rovna změně Gibbsovy energie systému, kde vstupní a výstupní látky jsou ve svých standardních stavech. Pro lepší porozumění uveďme příklad.

Příklad. Uvažujme reakci



Pak hodnota $\Delta_r G_m^\circ (800 \text{ K})$ je rovna změně Gibbsovy energie při přechodu systému z počátečního stavu do konečného stavu, kde oba stavy jsou charakterizovány takto:

počáteční stav: teplota 800 K, tlak 101,325 kPa, systém obsahuje dva moly CO chovajícího se jako ideální plyn,

konečný stav: teplota 800 K, tlak 101,325 kPa, systém obsahuje jeden mol CO₂ chovajícího se jako ideální plyn a jeden mol pevného uhlíku. ■

Protože hodnota standardní reakční Gibbsovy energie nezávisí na cestě spojující počáteční a konečný stav, lze (analogicky jako pro standardní reakční entalpii) psát

$$\Delta_r G_m^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sl} G_{mi}^\circ$$

kde $\Delta_{sl} G_{mi}^\circ$ je **standardní slučovací Gibbsova energie** i -té látky. Analogicky též platí Hessův zákon, kde pouze slůvko entalpie nahradíme slůvkem Gibbsova energie.

Další možnost, jak určit hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie, vyplývá z definičního vztahu $G = H - TS$, ze kterého pro konstantní teplotu plyne

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ \quad [T]$$

Hodnotu **standardní reakční entropie** $\Delta_r S_m^\circ$ počítáme obvykle z tabelovaných hodnot standardních molárních entropií S_m° ze vztahu

$$\Delta_r S_m^\circ = \sum_{i=1}^k \nu_i S_{mi}^\circ$$

Výpočet standardní reakční entalpie $\Delta_r H_m^\circ$ i její teplotní závislosti byl podrobně diskutován v odd. 3.5. Pro teplotní závislost standardní reakční entropie lze analogickým způsobem z rov. (4.39) a (4.40) odvodit

$$\frac{d\Delta_r S_m^\circ}{dT} = \frac{\Delta C_{pm}^\circ}{T} \quad \text{resp.} \quad \Delta_r S_m^\circ(T) = \Delta_r S_m^\circ(T_1) + \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_{pm}^\circ(T)}{T} dT$$

kde

$$\Delta C_{pm}^\circ(T) = \sum_{i=1}^k \nu_i C_{pmi}^\circ(T)$$

7.3.3 Teplotní závislost rovnovážné konstanty

Jak jsme již uvedli v závěru oddílu 7.2.3, je rovnovážná konstanta funkcí teploty. Derivací funkce G/T podle teploty za konstantního tlaku získáme vztah

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T^2} G = \frac{1}{T} (-S) - \frac{1}{T^2} (H - TS) = -\frac{H}{T^2}$$

kde jsme využili rovnici (4.15) a definici (4.10). Zobecněním tohoto vztahu obdržíme (vzhledem k tomu, že námi užívané standardní stavy nezávisí na tlaku, není třeba už užívat symbol pro parciální derivaci)

$$\frac{d(\Delta_r G_m^\circ/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{T^2} \quad (7.14)$$

Ze vztahu (7.9) pak dostaneme předpis pro teplotní závislost rovnovážné konstanty K ve tvaru

$$\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}} \quad (7.15)$$

Ze znalosti hodnoty rovnovážné konstanty pro jednu teplotu a ze znalosti závislosti standardní reakční entalpie na teplotě lze integrací předchozího vztahu zjistit též závislost rovnovážné konstanty na teplotě. Pokud lze uvažovat, že v daném teplotním intervalu $\langle T_1, T_2 \rangle$ je hodnota standardní reakční entalpie konstantní, pak integrací levé i pravé strany vztahu (7.15) v mezích od T_1 do T_2 dostaneme

$$\boxed{\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Tento vztah umožňuje za uvedeného předpokladu buď výpočet rovnovážné konstanty při teplotě T_2 , známe-li $K(T_1)$ a konstantní hodnotu $\Delta_r H_m^\circ$, nebo umožňuje výpočet konstantní hodnoty standardní reakční entalpie na daném teplotním intervalu, známe-li hodnotu rovnovážné konstanty při obou teplotách T_1 a T_2 .⁸

7.4 Rovnovážné složení a reakční podmínky

Složení rovnovážné směsi opouštějící reaktor lze ovlivnit změnou reakčních podmínek, tj. změnou teploty, tlaku a vstupního složení. Proberme postupně jednotlivé případy za důležitého předpokladu, že v systému probíhá pouze jedna chemická reakce.

7.4.1 Vliv teploty

Vliv teploty na stupeň přeměny dané reakce odvodíme ze vztahu (7.15). Uvažujme nejprve reakci, která je pro danou teplotu endotermní, tj. $\Delta_r H_m^\circ > 0$, a kdy rovnovážná konstanta K je rostoucí funkcí teploty. Z rovnovážné podmínky (7.10) vyplývá, že rostoucí funkcí teploty jsou také aktivity (koncentrace) produktů, stupeň přeměny a rozsah reakce. S rostoucí teplotou se tedy rovnováha posouvá doprava, tj. od výchozích látek k produktům. Opačný případ nastává pro exotermní reakci, $\Delta_r H_m^\circ < 0$, kdy s rostoucí teplotou klesá stupeň přeměny a rovnováha se posouvá doleva směrem k výchozím látkám. Návrh podmínek průběhu exotermní reakce může být v obecném případě komplikovaný, neboť z hlediska výtěžku by bylo vhodné nechat probíhat reakci při nižších teplotách, avšak z kinetických důvodů (viz kap. 9) by byly vhodnější vyšší teploty. Jak se takový případ může řešit, ukážeme v následujícím oddíle o vlivu tlaku.

7.4.2 Vliv tlaku

Vliv tlaku se může projevovat u reakce, které se účastní plynné látky. Pro zjednodušení úvah předpokládejme, že reakce může kromě plyných látek obsahovat nejvýše

⁸Všimněme si, že v teplotním intervalu, ve kterém lze předpokládat konstantní hodnotu $\Delta_r H_m^\circ$, je logaritmus rovnovážné konstanty lineární funkcí reciproké teploty. Z definičního vztahu (7.9) vyplývá, že v tomtéž intervalu je standardní reakční Gibbsova energie lineární funkcí teploty.

jednosložkové kondenzované fáze, jejichž aktivita je jednotková. Bez újmy na obecnosti seřadíme látky tak, že nejprve je uvažováno všech $k^{(g)}$ plynných látek. Ze vztahů (7.10) a (7.11) pak plyne

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{k^{(g)}} \left(y_i \frac{p}{p^{\text{st}}} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^{\text{st}}} \right)^{\nu^{(g)}} \prod_{i=1}^{k^{(g)}} y_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^{\text{st}} n^{(g)}} \right)^{\nu^{(g)}} \prod_{i=1}^{k^{(g)}} n_i^{\nu_i} \quad (7.16)$$

kde veličina

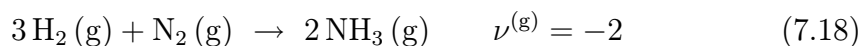
$$\nu^{(g)} = \sum_{i=1}^{k^{(g)}} \nu_i$$

je číselně rovna změně látkového množství plynné fáze při úplném průběhu uvažované chemické reakce odleva doprava. Pro naše úvahy je vhodnější přepsat část předchozího vztahu do tvaru

$$\frac{K}{(p/p^{\text{st}})^{\nu^{(g)}}} = \prod_{i=1}^{k^{(g)}} y_i^{\nu_i} \quad (7.17)$$

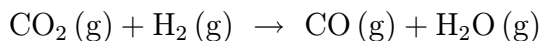
Pak mohou nastat tři varianty:

1. $\nu^{(g)} < 0$, tj. v průběhu reakce dochází ke snižování látkového množství plynné fáze. Pokud si izotermicky-izobarický průběh chemické reakce představíte jako děj v systému s dokonale tepelně vodivými a elastickými stěnami (v první aproximaci tuto představu splňuje nafukovací balónek koupený na Matějské pouti), pak během reakce dochází ke zmenšování objemu systému (balónku). Očekáváme tedy, že rostoucí tlak způsobí posun rovnováhy směrem k produktům. Že tomu tak skutečně je, plyne z následující úvahy: V tomto případě je levá strana rovnice (7.17) rostoucí funkcí tlaku a s rostoucím tlakem tedy též rostou hodnoty molárních zlomků produktů na pravé straně rovnice a roste i stupeň přeměny reakce, tj. opravdu dochází k posunu rovnováhy ve směru od výchozích látek k produktům. Příkladem může být průmyslově důležitá Haberoва-Boschova syntéza amoniaku



Jedná se sice o výrazně exotermickou reakci ($\Delta_r H_m^\circ = -107 \text{ kJ mol}^{-1}$ při 750 K), avšak z kinetických důvodů je nutné nechat probíhat syntézu při vyšší teplotě (450–500 °C). Nízká hodnota rovnovážné konstanty při vyšší teplotě je kompenzována průběhem reakce za vysokého tlaku (zhruba 30 MPa).

2. $\nu^{(g)} = 0$, tj. v průběhu reakce nedochází ke změně látkového množství plynné fáze. Z rovnovážné podmínky (7.17) vyplývá, že složení rovnovážné směsi nezávisí na tlaku. Jako příklad takové reakce můžeme uvést syntézu vodního plynu



3. $\nu^{(g)} > 0$, tj. v průběhu chemické reakce se zvyšuje látkové množství plynné fáze a objem výše zmíněného balónku se zvětšuje. S rostoucím tlakem klesá hodnota stupně přeměny a rovnováha systému se posouvá směrem k výchozím látkám. Obvyklým příkladem jsou různé disociační a rozkladné reakce, ale i běžné reakce, jako je např. reakce methanu s vodní parou za vzniku oxidu uhelnatého (nebo uhličitého) a vodíku.

7.4.3 Vliv vstupního složení

Vyšetřujeme nyní vliv vstupního složení na polohu rovnováhy. Speciálním případem je vliv **inertní plynné složky**. Inertní složkou je látka, která je sice přítomna v reagující směsi, ale sama se reakce neúčastní (např. argon nebo dusík, pokud systém neobsahuje dusíkaté látky). Její látkové množství je v rovnicích látkové bilance obsaženo pouze v celkovém látkovém množství plynné fáze

$$n^{(g)} = n_{\text{inert}} + \sum_{i=1}^{k^{(g)}} n_i$$

kde n_{inert} je látkové množství plynné inertní složky. Ze vztahu (7.16) vyplývá, že vliv plynné inertní složky je právě opačný, než je vliv tlaku. Toho se např. využívá, když z bezpečnostních důvodů není v reaktoru možný průběh reakce při tlaku, který je nižší než atmosférický (mohlo by netěsnostmi dojít k nasátí vzduchu a eventuálnímu výbuchu). V tomto případě je možné nechat probíhat reakci při vyšším tlaku a původní hodnotu stupně přeměny dosáhnout užitím plynné inertní složky. Formálně stejná je závislost polohy rovnováhy na kapalném inertu u reakcí probíhajících v kapalně fázi.

Obecné vyšetření závislosti složení rovnovážné směsi na složení dvousložkové vstupní směsi je obtížnější problém. Zde se pouze seznámíme s problémem maximalizace **výtěžku reakce**. Výtěžek je látkové množství produktu (produktů) vzniklého z jednoho molu vstupní směsi, tj. přesněji řečeno výtěžek je bezrozměrné číslo, které je rovno podílu, kde v čitateli je celkové rovnovážné látkové množství produktu (či produktů) a ve jmenovateli je celkové počáteční látkové množství. Uvažujme průběh homogenní reakce v ideálním systému, ať už v plynné, kapalně nebo pevné fázi. Pak lze dokázat, že maximální výtěžek nastává v případě stechiometrické vstupní směsi, tj. platí-li

$$\frac{n_{1,0}}{n_{2,0}} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

Je vhodné mít na paměti, že úlohy maximalizace výtěžku reakce a maximalizace stupně přeměny reakce jsou odlišné. Abychom pochopili výše uvedený rozdíl, uveďme si jednoduchý příklad. Uvažujme reakci $A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + D(g)$, přičemž ve vstupní směsi ($A + B$) je výrazný přebytek látky B. Sami si ukažte, že chemická přeměna látky A (která je v tomto případě klíčovou látkou!) bude téměř stoprocentní, a tedy stupeň přeměny bude prakticky jednotkový, tedy maximální. Výtěžek je ale velmi malý, neboť látkové množství produktu C nebo D je „malé“ číslo ve srovnání s celkovým vstupním látkovým množstvím látek $A + B$. Naopak, jak ukážeme dále v textu, namícháte-li vstupní látky A a B ve stechiometrickém molárním poměru 1:1, bude výtěžek maximální, ale stupeň přeměny nebude nabývat maximální hodnoty.

Příklad. Uvažujme syntézu amoniaku (7.18) při teplotě 700 K ($K = 8,165 \cdot 10^{-5}$) a při tlaku 15 MPa. V tabulce je uvedeno rovnovážné látkové množství amoniaku v závislosti na vstupním složení, přičemž celkové počáteční látkové množství je konstantní ($n_{\text{H}_2,0} + n_{\text{N}_2,0} = 4 \text{ mol}$). Maximální výtěžek $0,797/4 = 0,199$ nastává při stechiometrickém vstupním látkovém poměru vodíku ku dusíku rovném 3:1.

$n_{\text{H}_2,0}/\text{mol}$	0,5	1	2	2,5	3	3,5
$n_{\text{N}_2,0}/\text{mol}$	3,5	3	2	1,5	1	0,5
$n_{\text{NH}_3,\text{rovn}}/\text{mol}$	0,120	0,277	0,600	0,733	0,797	0,663



Po přečtení oddílu 7.4 jste si jistě všimli, že při změně některé reakční podmínky (teploty, tlaku nebo vstupního složení) se rovnováha systému vždy posune určitým logickým směrem. Jestliže např. je průběh plyné reakce doprovázen nárůstem látkového množství (tj. objemu), pak zvýšení tlaku vždy posune rovnováhu zpět k výchozím látkám, tj. působí proti zvyšování objemu. Tato chemická obdoba fyzikálního zákona o akci a reakci se nazývá **le Chatelierův princip**.

7.5 Aplikační část

V předchozích oddílech jsme probrali obecné teoretické poznatky a nyní se budeme věnovat jejich aplikaci při výpočtu chemické rovnováhy jednotlivých praktických systémů. Postup je vlastně velmi jednoduchý. Do rovnovážné podmínky (7.10) se (dle volby standardních stavů jednotlivých látek účastnících se uvažované reakce) za aktivity dosadí dle vztahu (7.11) nebo (7.12) nebo (7.13). Aktivita látky, která sama tvoří kondenzovanou fázi, je rovna jedné. Poté se látková množství jednotlivých látek vyjádří pomocí rovnic látkové bilance (viz odd. 7.1). Připomeňme, že pokud se objem systému při chemické přeměně nemění (reakce v nádobě s pevnými stěnami nebo reakce v kapalném roztoku), pak lze užít rovnice látkové bilance i pro parciální tlaky či koncentrace. Tím získáme jednu rovnici pro jednu neznámou (zpravidla je to rozsah reakce), kterou pak řešíme⁹.

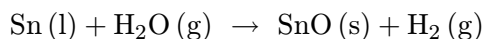
7.5.1 Směr reakce

V některých případech není naším cílem stanovení rovnovážného složení systému, ale postačí nám stanovit směr reakce, tj. zda reakce bude probíhat ve směru k výchozím látkám či k produktům. Tato úloha má smysl v případě, kdy vstupní směs obsahuje všechny látky uvažované v reakci. Podle přehledu v tab. 7.1 je k získání odpovědi nutné určit znaménko hodnoty $\Delta_r G_m$. Ze vztahů (7.7), (7.8) a (7.9) plyne

$$\frac{\Delta_r G_m}{RT} = -\ln K + \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad (7.19)$$

kde K je rovnovážná konstanta dané reakce a hodnoty aktivit jsou určeny ze vstupního složení (nejedná se tudíž o rovnovážné aktivity látek). Postup výpočtu ukážeme na příkladu.

Příklad. Oxidace kapalného cínu vodní parou či redukce pevného oxidu cínatého vodíkem probíhá dle reakce



kde obě kondenzované látky tvoří samostatné fáze. Pro teplotu 928 K je rovnovážná konstanta reakce rovna 0,435. Určete, zda bude probíhat oxidační či redukční reakce, jestliže nad oběma

⁹Na seminářích budete obvykle řešit jen takové úlohy, které vedou na lineární či kvadratickou rovnici pro neznámý rozsah reakce. Jistě si povšimnete, že často jen malá změna zadání (např. stechiometrická vstupní směs je nahrazena nestechiometrickou vstupní směsí) vede na rovnici, kterou je již třeba řešit numericky.

samostatnými kondenzovanými fázemi je plynná směs $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ obsahující 65 mol. % vodní páry.

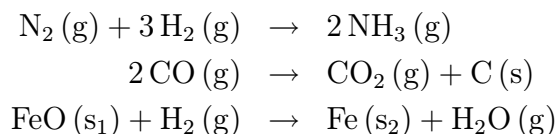
Kapalný cín i pevný oxid tvoří samostatné kondenzované fáze, jejich aktivita je tedy rovna jedné. Podíl aktivit plynných složek je roven (viz vztah (7.12)) poměru jejich molárních zlomků. Ze vztahu (7.19) pak plyne

$$\frac{\Delta_r G_m}{RT} = -\ln 0,435 + \ln \frac{0,35}{0,65} = 0,213$$

Protože hodnota $\Delta_r G_m$ je kladná, bude probíhat reakce zprava doleva, tedy redukce $\text{SnO}(\text{s})$ vodíkem. Reakce bude probíhat tak dlouho, dokud nebude splněna rovnovážná podmínka $\Delta_r G_m = 0$. Této podmínce vyhovují hodnoty $y_{\text{H}_2} = 0,303$ a $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,697$. V tomto případě není rovnovážný stav (a tedy ani určení směru reakce) funkcí tlaku, protože reakce probíhá beze změny celkového látkového množství plynné fáze, tj. $\nu^{(\text{g})} = 0$. ■

7.5.2 Reakce v plynné fázi

Pod tímto názvem budeme rozumět reakce, které kromě plynných látek mohou navíc obsahovat ještě jednu či více jednosložkových kondenzovaných fází, přičemž v plynné fázi probíhá chemická přeměna, tj. složení plynné fáze se mění během reakce. Přísluší sem např. reakce



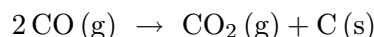
avšak nikoliv tzv. rozkladné reakce. Rozkladným reakcím bude věnován příští oddíl.

Pro plynnou látku volíme standardní stav č. 1 (°) a pro vyjádření aktivity i -té plynné látky (viz vztah (7.11)) volíme obvykle tvar

$$a_i = \frac{n_i}{n^{(\text{g})}} \frac{p}{p^{\text{st}}} = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \quad (7.20)$$

kde připomínáme, že symbolem $n^{(\text{g})}$ značíme celkové látkové množství plynné fáze. Pro látku tvořící jednosložkovou kondenzovanou fázi volíme standardní stav čisté kondenzované látky (•) (viz vztah (7.12)) a její aktivita je tedy rovna jedné.

Příklad. Uvažujme zajímavý industriální případ, kdy je třeba zabránit neprůchodnosti potrubí způsobenou tvorbou sazí (tj. pevného uhlíku). Oxid uhelnatý se vede potrubím, v němž se udržuje teplota 1300 K a tlak 202 kPa. Přitom může probíhat reakce



Kolik gramů sazí vznikne z 1 molu přiváděného plynu? Jaké je nejmenší množství CO_2 ve vstupní směsi CO_2 a 1 mol CO , aby nedošlo k tvorbě sazí? Z termochemických dat byla pro teplotu 1300 K určena hodnota $\Delta_r G_m^\circ = 56,93 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Ze vztahu (7.9) plyne hodnota rovnovážné konstanty $K = 0,00515$. Látkovou bilanci napíšeme v molech:

látka	počáteční stav	rovnovážný stav	poznámka
CO (g)	1	$1 - 2\xi$	
CO ₂ (g)	0	ξ	
C (s)	0	ξ	nepřispívá do $n^{(g)}$
$n^{(g)}$	1	$1 - \xi$	

Ze vztahů (7.10) a (7.20) plyne

$$K = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}}{a_{\text{CO}}^2} = \frac{p^{\text{st}} n^{(g)} n_{\text{CO}_2}}{p n_{\text{CO}}^2}$$

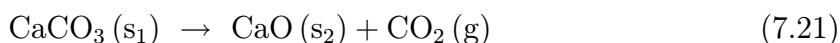
kde $a_{\text{C}} = 1$. Z rovnic látkové bilance pak plyne rovnice

$$0,00515 = \frac{\xi(1 - \xi)}{2(1 - 2\xi)^2}$$

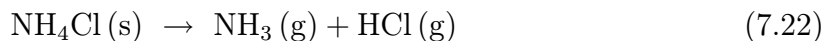
kterou lze snadno převést na kvadratickou rovnici. Ta má ve fyzikálním intervalu $0 \leq \xi \leq 0,5$ řešení $\xi = 0,0107$. Odtud vyplývá, že z jednoho molu oxidu uhelnatého vznikne 0,0107 mol C (s), tj. asi 0,12 g sazí. Rovnovážné složení plyné směsi je právě ono optimální složení směsi CO a CO₂, které musí být vedeno potrubím, aby se zabránilo usazeninám sazí na jeho stěnách. V rovnovážné směsi už nedochází k chemické přeměně (v našem případě) plyné fáze, a tedy ani ke vzniku pevného uhlíku. Na jeden mol CO musíme tedy ve vstupní plyné směsi přidat $\xi/(1 - 2\xi) = 0,0107/(1 - 2 \cdot 0,0107) = 0,0109$ mol CO₂. ■

7.5.3 Rozkladné reakce pevných látek

Při zahřívání řady pevných látek dochází k jejich rozkladu za vzniku plyných produktů. Pokud je produktem více než jedna plyná látka, pak plyná fáze sice zvětšuje během průběhu reakce své látkové množství, avšak složení plyné fáze se nemění, tj. nedochází k chemické přeměně uvnitř plyné fáze. Jako příklad uvažujeme reakce



nebo



kde na levé straně vystupuje pouze jedna kondenzovaná látka jako jediná vstupní látka. U první rozkladné reakce je v plyné fázi jen jedna látka a v případě rozkladu chloridu amonného jsou hodnoty molárních zlomků obou plyných látek během celého průběhu reakce stejné (v případě, že plyná fáze neobsahuje inertní složku, např. vzduch, pak jsou rovny jedné polovině).

Uvažujeme reakci (7.21), kde CaCO₃ a CaO tvoří samostatné pevné fáze a jejich aktivity jsou tedy jednotkové. Ze vztahu (7.10) a (7.11) plyne, že rovnovážná podmínka má tvar

$$K = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\text{st}}} \quad (7.23)$$

kde K je rovnovážná konstanta reakce (7.21) a p_{CO_2} je parciální tlak CO₂ v plyné fázi (např. ve vzduchu). Podíl tlaků na pravé straně nazýváme relativním parciálním tlakem

CO₂. Z výše uvedeného vztahu (7.19), který má v tomto případě tvar

$$\frac{\Delta_r G_m}{RT} = -\ln K + \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\text{st}}}$$

lze snadno odvodit interpretaci této rovnovážné podmínky. Uvažujme na počátku pouze pevný CaCO₃. Je-li relativní parciální tlak CO₂ v plynné fázi menší než je hodnota rovnovážné konstanty K (tj. $\Delta_r G_m < 0$), pak dochází k rozkladu uhličitanu vápenatého (a tedy ke zvyšování parciálního tlaku CO₂), dokud buď není dosaženo platnosti výše uvedené rovnovážné podmínky, nebo nedojde k úplnému rozkladu uhličitanu vápenatého. V případě, že relativní parciální tlak CO₂ v plynné fázi je větší než hodnota rovnovážné konstanty, pak k rozkladu uhličitanu vápenatého nedochází.

Zcela analogické vztahy platí i pro reakci (7.22), kde rovnovážná podmínka má tvar

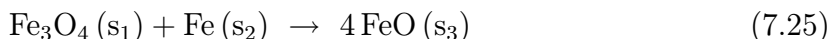
$$K = \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{HCl}}}{a_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p^{\text{st}}} \frac{p_{\text{HCl}}}{p^{\text{st}}} = \left(\frac{p_{\text{HCl}}}{p^{\text{st}}} \right)^2 \quad (7.24)$$

neboť parciální tlaky obou plynných látek jsou během chemické přeměny systému stejné. Pokud bychom vhodili kousek pevného chloridu amonného do nádoby a uzavřeli ji, pak k jeho rozkladu dochází tak dlouho, dokud buď není splněna rovnovážná podmínka (7.24) (předpokládáme, že na počátku jsou parciální tlaky obou plynných látek nulové), nebo nedojde k úplnému rozložení chloridu amonného.

Důležitým pojmem je **rozkladná teplota** či přesněji řečeno **normální rozkladná teplota**¹⁰. Je to taková teplota, při které je tlak vznikajících plynných produktů roven normálnímu, tj. standardnímu tlaku 101,325 kPa¹¹. Ze vztahů (7.21) a (7.23) plyne, že rozkladná teplota uhličitanu vápenatého je taková teplota, pro kterou je $p_{\text{CO}_2} = p^{\text{st}}$, a tedy rovnovážná konstanta této rozkladné reakce je rovna jedné, tj. $\Delta_r G_m^\circ = 0$ (viz (7.9)). Analogicky ze vztahů (7.22) a (7.24) plyne, že pro rozkladnou teplotu chloridu amonného platí $p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}} = p^{\text{st}}$. Rozkladnou teplotu chloridu amonného můžeme tedy určit z rovnice $K(T) = 0,25 \implies \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln 0,25$, protože při atmosférickém tlaku jsou parciální tlaky obou plynných látek rovny polovině tohoto tlaku. Při výpočtu rozkladné teploty musíme znát teplotní závislost standardní reakční Gibbsovy energie, viz odd. 7.3.3.

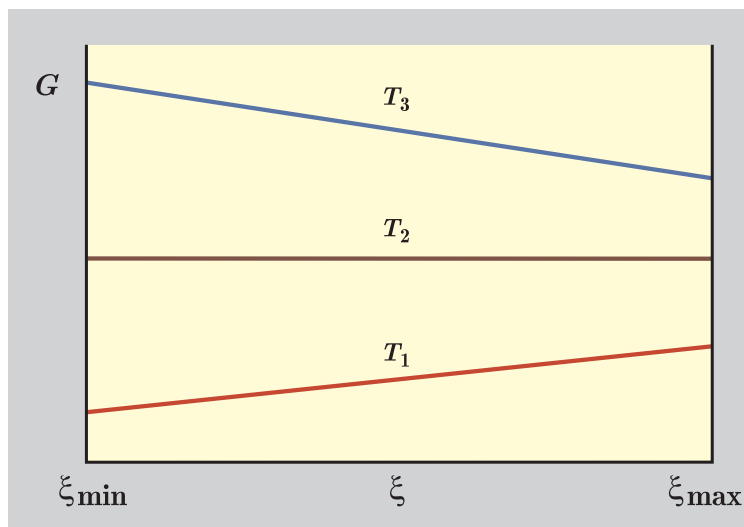
7.5.4 Reakce bez plynné fáze

U kondenzovaného systému zanedbáváme vliv tlaku na rovnovážný stav. Zde se omezíme na případ důležitý např. v metalurgii, kdy každá kondenzovaná látka, která se účastní reakce, tvoří samostatnou fázi. Jako příklad uveďme reakci



¹⁰Normální rozkladná teplota je obdobou normální teploty varu kapaliny, tj. teploty, při které vše kapalina za atmosférického tlaku. I v tomto případě je tlak vznikajících par roven atmosférickému tlaku a dochází k fázové přeměně v celém objemu kapalně fáze. S rozkladnou teplotou pevné látky máme mnohem menší životní zkušenosti, protože se jedná obvykle o vysokou hodnotu. Normální rozkladná teplota CaCO₃(s) je 882 °C. Jednou z výjimek jsou cukrářské kvasnice (NH₄)₂CO₃ s rozkladnou teplotou 58 °C.

¹¹V těchto skriptech jsou termíny *normální tlak*, *standardní tlak* a *atmosférický tlak* identické. V literatuře se někdy jako standardní tlak uvažuje 1 bar = 100 kPa.



Obr. 7.2: Závislost G na rozsahu reakce u systému tvořeného jednosložkovými kondenzovanými fázemi

Aktivita látek je pak jednotková a z rovnovážné podmínky (7.10) vyplývá též jednotková hodnota rovnovážné konstanty. To znamená, že teplotu, při které jsou v rovnováze (a tedy v systému přítomny) všechny tři fáze, určíme z rovnice

$$K(T) = 1 \quad \text{což je ekvivalentní rovnici} \quad \Delta_r G_m^\circ(T) = 0 \quad (7.26)$$

Pro tento typ reakcí nemá závislost Gibbsovy energie na rozsahu reakce ryze konvexní průběh s bodem minima uvnitř fyzikální oblasti, jak to bylo znázorněno na obr. 7.1. Protože aktivity jsou jednotkové, ze vztahů (7.5) a (7.7) plyne

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_T = \Delta_r G_m^\circ \quad (7.27)$$

Protože standardní reakční Gibbsova energie $\Delta_r G_m^\circ$ je při zvolené teplotě vždy konstantou, je Gibbsova energie systému *lineární* funkcí rozsahu reakce ξ . Situace je znázorněna na obr. 7.2. Pro zvolenou teplotu mohou nastat tři případy:

1. $T = T_1$, $\Delta_r G_m^\circ > 0$. Gibbsova energie je rostoucí funkcí rozsahu reakce. Rovnovážný stav se realizuje v bodě $\xi = \xi_{\min}$.
2. $T = T_2$, $\Delta_r G_m^\circ = 0$. Gibbsova energie je konstantní funkcí a její hodnota nezávisí na hodnotě rozsahu reakce. Všechny látky jsou přítomny v rovnovážném stavu. Znalost pouze intenzivních proměnných neumožňuje v tomto případě stanovení látkového množství jednotlivých látek. K tomu by bylo třeba zadat hodnotu nějaké veličiny, která je nekonstantní funkcí rozsahu reakce (např. objem nebo entalpie).
3. $T = T_3$, $\Delta_r G_m^\circ < 0$. Ze vztahu (7.27) vyplývá, že Gibbsova energie je klesající funkcí rozsahu reakce. Rovnovážný stav se realizuje v bodě minima Gibbsovy energie, tj. v bodě $\xi = \xi_{\max}$.

Všimněte si, že v prvním a třetím případě se rovnováha realizuje v krajním bodě definičního intervalu rozsahu reakce, což je podstatný rozdíl oproti situaci na obr. 7.1,

kde se rovnovážný stav realizuje ve vnitřním bodě definičního intervalu rozsahu reakce. Postup výpočtu ozřejmíme na následujícím příkladu.

Příklad. Vypočtete, při jaké teplotě mohou spolu koexistovat tři pevné fáze Fe, FeO a Fe₃O₄. Určete rovnovážný stav systému, jehož chemická přeměna je popsána reakcí (7.25), při teplotách 800 K a 900 K, jsou-li na počátku vždy dva moly Fe₃O₄ a tři moly Fe. V termochemických tabulkách jste našli údaje uvedené v následující tabulce

látko	$\Delta_{\text{sl}}G_{\text{m}}^{\circ}(800\text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{sl}}G_{\text{m}}^{\circ}(900\text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$
Fe (s)	0	0
FeO (s)	−211,76	−205,17
Fe ₃ O ₄ (s)	−848,54	−818,45

Rovnice látkové bilance pro reakci (7.25) mají tvar

látko	počáteční stav	rovnovážný stav
Fe ₃ O ₄	2	2 − ξ
Fe	3	3 − ξ
FeO	0	4ξ

kde rozsah reakce ξ leží v intervalu ⟨0; 2⟩. Z dat uvedených v tabulce lze vypočítat standardní reakční Gibbsovu energii reakce (7.25) pro obě teploty

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\circ}(800\text{ K}) &= 4 \cdot (-211,76) - (-848,54) = 1,50\text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\circ}(900\text{ K}) &= 4 \cdot (-205,17) - (-818,45) = -2,23\text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Z uvedených hodnot a předchozích úvah vyplývá, že při teplotě $T_1 = 800\text{ K}$ chemická přeměna systému vůbec neprobíhá, tj. počáteční stav je zároveň i stavem rovnovážným, neboť rovnovážný stav se realizuje v bodě $\xi = 0$. Naopak při teplotě $T_3 = 900\text{ K}$ se rovnovážný stav realizuje v bodě $\xi = 2\text{ mol}$ a v rovnováze je jeden mol Fe a osm molů FeO. Metodou lineární interpolace lze určit, že podmínka současné koexistence (7.26) všech tří pevných fází je splněna pro teplotu $T_2 = 840\text{ K}$. ■

V předchozím příkladu jsme se poprvé setkali s nespojitou závislostí rovnovážného stavu na reakčních podmínkách, protože jakkoliv malá změna teploty může za určitých podmínek způsobit zásadní změnu rovnovážného stavu.

7.5.5 Výpočet rovnovážného stavu za konstantní teploty a objemu

Až dosud jsme při průběhu reakce předpokládali konstantní teplotu a tlak, pro které jsme z II. věty termodynamické odvodili rovnovážný vztah (7.10), kde rovnovážná konstanta se určí z rovnice (7.9). Tyto podmínky jsou obvykle splněny v průtočných reaktorech. V technologické praxi se však mohou vyskytovat i jiné sady reakčních podmínek (např. konstantní teplota a objem nebo konstantní tlak a adiabatický děj). V tomto oddíle se budeme zabývat výpočtem rovnovážného stavu systému, ve kterém probíhá jedna chemická reakce za konstantní teploty a objemu (reakce v nádobě s pevnými a dokonale tepelně vodivými stěnami).

Budeme uvažovat reakci, ve které vystupuje alespoň jedna plynná látka, neboť jen v tom případě můžeme obdržet významný rozdíl mezi výsledky pro izotermicky-izobarický a izotermicky-izochorický systém. V rovnovážném stavu je konstantní teplota, tlak, objem i složení systému. Jde tedy o to najít takovou hodnotu tlaku, aby výpočet za dané konstantní teploty a tohoto tlaku vedl k rovnovážnému stavu, kterému přísluší požadovaná hodnota objemu. Podle vztahu (7.16) obsahuje rovnovážná podmínka člen $p/(n^{(g)} p^{\text{st}})$. Ze stavové rovnice ideálního plynu lze za tento člen dosadit výraz $RT/(p^{\text{st}}V)$. Řešením takto vzniklé rovnice získáme hodnotu rovnovážného rozsahu reakce, z ní spočteme hodnotu $n^{(g)}$ a poté ze stavové rovnice ideálního plynu vypočteme rovnovážnou hodnotu tlaku. Postup osvětlíme následujícím příkladem.

Příklad. Vezmeme v laboratoři (20 °C, atmosférický tlak) nádobu s pevnými stěnami (např. autokláv) o objemu 1 dm³. Otevřeme ji, vložíme do ní jeden gram pevného chloridu amonného a uzavřeme. Poté nádobu vytemperujeme na teplotu 600 K. Jaký bude rovnovážný tlak uvnitř nádoby? Zbyde nějaké množství pevného chloridu v nádobě? Rovnovážná konstanta disociace pevného chloridu amonného (7.22) při 600 K je 0,0836. Zanedbejte objem pevné fáze oproti objemu plynné fáze.

Ze stavové rovnice ideálního plynu vypočteme, že v uzavřené nádobě se nachází 0,0416 mol inertního vzduchu. Jeden gram NH₄Cl je 0,0187 mol. Z látkové bilance

látka	počáteční stav	rovnovážný stav	poznámka
NH ₄ Cl (s)	0,0187	0,0187 – ξ	nepřispívá do $n^{(g)}$
NH ₃ (g)	0	ξ	
HCl (g)	0	ξ	
vzduch (g)	0,0416	0,0416	
$n^{(g)}$	0,0416	0,0416 + 2 ξ	

a vztahu (7.16) plyne rovnovážná podmínka

$$0,0836 = \left(\frac{RT}{p^{\text{st}}V} \right)^2 \xi^2$$

Řešením této rovnovážné podmínky je $\xi = 0,00587$ mol. Dosazením do rovnic látkové bilance zjistíme, že v nádobě bude stále ještě zbývat 0,0128 mol, tj. 0,69 g NH₄Cl(s). Z hodnoty celkového látkového množství plynů $n^{(g)} = 0,05334$ mol a ze stavové rovnice ideálního plynu plyne rovnovážná hodnota tlaku $p = 0,05334 \cdot 8,314 \cdot 600 / 1 = 266,1$ kPa. ■

7.5.6 Reakce ve zředěných vodných roztocích elektrolytů

V následujících oddílech se budeme zabývat výpočtem chemických rovnováh ve zředěných vodných roztocích, kde rozpuštěné látky částečně nebo úplně disociují na ionty. Jestliže rozpuštěná látka je v roztoku (nezávisle na její vstupní koncentraci) přítomna pouze ve formě iontů, pak hovoříme o **silném elektrolytu**. Požadavek uvedený v závorce zdůvodníme později. Jinými slovy řečeno, látka je silným elektrolytem, jestliže v roztoku nejsou přítomny nedisociované molekuly látky. V případě částečné disociace, tj. látka je v roztoku přítomna jak v nedisociované formě, tak i ve formě iontů, hovoříme o **slabém elektrolytu**. Klasickými příklady silných elektrolytů ve vodě jsou kyselina

chlorovodíková, kyselina sírová, hydroxid sodný, hydroxid draselný, prakticky veškeré soli (řídkou výjimkou je např. HgCl_2 a samozřejmě komplexní sloučeniny) apod. I když některé soli jsou velmi málo rozpustné ve vodě (např. síran barnatý a řada dalších), přesto jsou silnými elektrolyty. Důležité je, že vodný roztok (např. síranu barnatého) neobsahuje nedisociované molekuly těchto látek. Slabými elektrolyty ve vodě jsou např. organické kyseliny (mravenčí, octová, propionová), dále např. kyselina uhličitá, fosforečná, boritá, ze zásad pak např. hydroxid amonný. Slabým elektrolytem je také voda, která částečně disociuje dle reakce



Nyní je nutné učinit *důležitou úmluvu*. Vodíkový kation H^+ je vlastně proton, který nemůže samostatně existovat v roztoku a je vždy vázán na nedisociovanou vodu ve formě krátkodobě žijících iontů¹² H_3O^+ , H_5O_2^+ atd. Protože pro termodynamické úvahy není tato skutečnost důležitá, budeme používat jednoduchý zápis H^+ vědomi si jeho nepřesnosti.

Připomeňme, že ve všech oddílech pracujeme s aproximací ideálního roztoku, viz odd. 7.2.3.

Protože se jedná o studium chemické přeměny v kapalně fázi, neuvažujeme vliv tlaku. Pokud nebude řečeno jinak, budeme vždy uvažovat *konstantní teplotu 25 °C*¹³.

7.5.7 Disociace slabých elektrolytů

Zda daná látka je silným či slabým elektrolytem, závisí nejen na látce samé, ale též na rozpouštědle. I když se v tomto oddíle budeme zabývat pouze vodnými roztoky, je vhodné vědět, že např. kyselina octová se v roztoku kapalného amoniaku chová jako silná kyselina (tj. úplně disociuje), že anilín v roztoku bezvodé kyseliny octové je silnou zásadou atp.

Pro vodu volíme standardní stav čisté kondenzované látky ($\bullet$, viz standardní stav č. 2 a vztah (7.12)) a její aktivitu budeme považovat za rovnu jedné (neboť molární zlomek rozpouštědla je prakticky roven jedné). Pro rozpuštěné látky (nedisociovaný elektrolyt či ionty) volíme standardní stav nekonečného zředění ($^{\text{[c]}}$, viz standardní stav č. 3 a rovnice 7.13). Postup výpočtu si osvětlíme na následujícím příkladu:

Příklad. Rovnovážná konstanta disociace (neboli **disociační konstanta**) kyseliny octové při 25 °C je $1,75 \cdot 10^{-5}$. Pro tuto teplotu určete stupeň přeměny (neboli **stupeň disociace**) kyseliny octové při vstupních koncentracích¹⁴ kyseliny octové $c_{\text{kys},0} = 0,001$ a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

Disociace kyseliny octové probíhá dle reakce



¹² H_3O^+ se nazývá **oxoniový** nebo **hydroniový** kation.

¹³Často se hovoří o tzv. pokojové teplotě. Přesnější vymezení teploty není nutné, neboť v teplotním intervalu cca 20 až 25 °C je obvykle teplotní závislost rovnovážných konstant elektrolytických reakcí zanedbatelná.

¹⁴Někdy se v literatuře hovoří o analytické koncentraci.

a tedy rovnice látkové bilance mají tvar

látko	počáteční stav	rovnovážný stav
CH ₃ COOH	$c_{\text{kys},0}$	$c_{\text{kys},0} (1 - \alpha)$
CH ₃ COO ⁻	0	$c_{\text{kys},0} \alpha$
H ⁺	0	$c_{\text{kys},0} \alpha$

(7.30)

kde α je stupeň disociace¹⁵. Rovnovážnou podmínku (7.10) lze pak zapsat jako

$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot \frac{1}{c^{\text{st}}} = \frac{c_{\text{kys},0} \alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{c^{\text{st}}} \quad (7.31)$$

Vynásobením levé i pravé strany výrazem $(1 - \alpha)$ obdržíme kvadratickou rovnici pro neznámý stupeň přeměny α . Pro vstupní koncentraci $c_{\text{kys},0} = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ vyjde $\alpha = 0,124$ a pro $c_{\text{kys},0} = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ vyjde $\alpha = 0,041$. ■

V praxi se obvykle z důvodů jednoduchosti zápisu vynechává v rovnovážné podmínce standardní koncentrace $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Je ovšem nutno mít na paměti, že za koncentraci je nutné dosazovat v jednotkách mol dm^{-3} . Z pedagogických důvodů se budeme i nadále držet korektního zápisu rovnovážné podmínky.

7.5.8 Iontový součin a výpočet pH

Důležitou součástí výpočtů vlastností zředěných roztoků elektrolytů je **výpočet pH**, které je definováno známým předpisem

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

jenž za předpokladu platnosti aproximace ideálního roztoku (viz odd. 7.2.3) a vztahu (7.13) přechází na

$$\text{pH} = -\log \frac{c_{\text{H}^+}}{c^{\text{st}}}$$

Připomeňme, že symbolem $\log$ značíme dekadický logaritmus. Dále definujeme **iontový součin vody** K_v , což je historický název pro rovnovážnou konstantu disociace vody (7.28). Iontový součin vody K_v pro teplotu 25 °C je 10^{-14} . Koncentrace vodíkových a hydroxylových iontů ve vodných roztocích musí tedy při teplotě 25 °C vždy splňovat podmínku

$$10^{-14} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} \frac{1}{(c^{\text{st}})^2} \quad (7.32)$$

Protože v čisté vodě platí $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-}$, je koncentrace vodíkových iontů při 25 °C rovna

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

Hodnota pH pro čistou vodu při teplotě 25 °C je tedy rovna sedmi. Je-li $\text{pH} < 7$, tj. koncentrace vodíkových iontů je větší než v čisté vodě, hovoříme o kyselém prostředí,

¹⁵Vliv disociace vody zde zanedbáváme, blíže viz následující oddíl.

v opačném případě, tj. koncentrace hydroxylových iontů je větší než v čisté vodě, hovoříme o zásaditém (alkalickém) prostředí.

Při výpočtech pH je vždy nutná určitá opatrnost. Ukažme si to na následující úloze. Položme si otázku, jaká je hodnota pH vodného roztoku HCl při 25 °C o vstupní koncentraci 0,01 mol dm⁻³? Protože kyselina chlorovodíková je silný elektrolyt, a tedy úplně disociuje na ionty, je pH rovno dvěma. Je-li vstupní koncentrace rovna 10⁻⁴ mol dm⁻³, pak pH je rovno čtyřem. Je-li však vstupní koncentrace rovna 10⁻⁹ mol dm⁻³, pak pH není devět ale sedm, neboť hlavním zdrojem H⁺ iontů není v tomto případě disociace kyseliny chlorovodíkové ale disociace vody (7.28). Vliv disociace vody lze obvykle zanedbat, jestliže se hodnota pH výrazně liší od sedmičky. V případě, že očekáváme, že hodnota pH zkoumaného systému je „blízká“ sedmi, je nutno uvažovat vliv disociace vody. V dalších úvahách budeme implicitně předpokládat, že vstupní koncentrace elektrolytu je natolik vysoká, že platí buď pH < 6 nebo pH > 8, tj. že můžeme zanedbat vliv disociace vody.

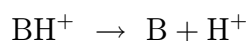
Zatímco stanovení hodnoty pH vodného roztoku jednosytné silné kyseliny nebo jednosytné silné zásady je jednoduchou záležitostí, pro výpočet hodnoty pH slabých elektrolytů jsou v literatuře tabelovány tzv. **konstanty kyselosti** (angl. *acidity constants*). Konstanta kyselosti je rovnovážnou konstantou reakce, která v případě jednosytné kyseliny HA má stejný tvar jako její disociační reakce



Jako příklad je možné uvést disociační reakci kyseliny octové (7.29). Rovnovážnou hodnotu koncentrace vodíkového kationtu pak získáme řešením rovnovážné podmínky (7.31) s využitím rovnic látkové bilance (7.30). Zatímco kyselina je látka, která při disociaci uvolňuje vodíkový kation, zásada ho dle reakce

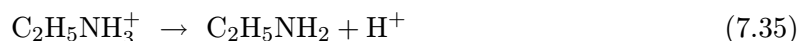


spotřebovává. Jako příklad můžeme uvést roztok etylaminu ve vodě, tj. B = C₂H₅NH₂. Dle dohody je konstanta kyselosti rovnovážnou konstantou reakce, kde vodíkový kationt vždy vystupuje na pravé straně reakce, tj. rovnovážnou konstantou buď reakce (7.33) nebo rovnovážnou konstantou reakce



která je opačná k reakci (7.34). Někdy se místo pojmu konstanta kyselosti užívá v prvním případě (u kyseliny) pojem **disociační konstanta kyseliny** a v druhém případě (u zásady) pojem **disociační konstanta kyseliny konjugované k dané zásadě**.

Příklad. Jako ilustrační příklad spočtěme pH vodného roztoku ethylaminu při vstupní koncentraci 0,01 mol dm⁻³ a pokojové teplotě. Konstanta kyselosti (disociační konstanta konjugované kyseliny) je rovnovážnou konstantou reakce



a její hodnota je rovna 1,6 · 10⁻¹¹.

V definiční rovnici konstanty kyselosti (7.35) máme výchozí látku vpravo. Pro odvození bilančních rovnic si proto představíme, že jsme obě strany rovnice zaměnili. Vodíkový kationt se však účastní i disociace vody (7.28), místo jeho neznámé koncentrace proto zatím napíšeme jen c_{H+}.

látko	počáteční stav	rovnovážný stav
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0,01	$0,01 - \xi$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	0	ξ
H^+	0	c_{H^+}
OH^-	0	$\xi + c_{\text{H}^+} \approx \xi$

V případě určení koncentrace OH^- jsme využili podmínku elektroneutality roztoku

$$c_{\text{OH}^-} = c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+} + c_{\text{H}^+}$$

Vzhledem k dostatečné vstupní koncentraci ethylaminu lze očekávat, že roztok bude zásaditý, a proto koncentraci vodíkového kationtu lze v této rovnici zanedbat, $c_{\text{H}^+} \ll \xi$, což ovšem musíme později ověřit z výsledné hodnoty. Koncentraci c_{H^+} však nelze zanedbat v rovnici pro rovnováhu. Vypočteme ji z rovnice (7.32):

$$c_{\text{H}^+} = \frac{10^{-14}}{c_{\text{OH}^-}} \approx \frac{10^{-14}}{\xi} \quad (7.36)$$

Nyní již máme všechny ingredience pro dosazení do rovnovážné podmínky (7.35)

$$1,6 \cdot 10^{-11} = \frac{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+}} \cdot \frac{1}{c^{\text{st}}} = \frac{(0,01 - \xi) \cdot 10^{-14}}{\xi^2}$$

Řešením této rovnice je $\xi = 2,21 \cdot 10^{-3}$. Dosazením do rovnic látkové bilance a (7.36) získáme rovnovážné hodnoty

$$c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+} = 2,21 \cdot 10^{-3} \quad c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} = 7,79 \cdot 10^{-3} \quad c_{\text{H}^+} = 4,53 \cdot 10^{-12}$$

Z poslední rovnice pak obdržíme $\text{pH} = 11,34$. Dále je z uvedených hodnot zřejmé, že zanedbání koncentrace vodíkového kationtu v podmínce elektroneutality bylo korektní. ■

Problematikou stanovení pH vícesytných kyselin či zásad se nebudeme zabývat. Obvykle totiž popis chemické přeměny takového systému vyžaduje více chemických reakcí, neboť disociace probíhá ve více stupních. Na rozdíl od slabých elektrolytů v případě silných elektrolytů (např. H_2SO_4) probíhá disociace v prvním stupni úplně, neboť roztok neobsahuje nedisociovanou molekulu silného elektrolytu.

Závěrem tohoto oddílu zmíníme jednu důležitou vlastnost většiny slabých elektrolytů. Tou je výrazné zvýšení hodnoty stupně disociace při limitně malé vstupní koncentraci elektrolytu (tj. že při „dostatečně“ nízké vstupní koncentraci se většina slabých elektrolytů chová jako silný elektrolyt). Bez újmy na obecnosti uvažujme jednosytnou slabou kyselinu HA, která disociuje dle reakce (7.33) a jejíž vstupní koncentrace $c_{\text{HA},0}$ je natolik malá, že dominantním zdrojem H^+ iontů je disociace vody (7.28). Rovnice látkové bilance pak mají tvar

látko	počáteční stav	rovnovážný stav
HA	$c_{\text{HA},0}$	$c_{\text{HA},0}(1 - \alpha)$
H^+	10^{-7}	$10^{-7} + c_{\text{HA},0}\alpha \approx 10^{-7}$
A^-	0	$c_{\text{HA},0}\alpha$

kde α je stupeň disociace. Rovnovážný vztah (7.10) lze pak za této podmínky zapsat jako

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \cdot \frac{1}{c^{\text{st}}} = \frac{10^{-7} \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{c^{\text{st}}}$$

kterou upravíme do tvaru

$$K 10^7 c^{\text{st}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad \text{pro} \quad c_{\text{HA},0} \rightarrow 0$$

Pro většinu slabých elektrolytů je disociační konstanta K větší než 10^{-5} , tedy na levé straně této rovnice je číslo větší než 100, a proto $\alpha > 0,99$. Většina slabých elektrolytů se tedy při dostatečně nízkých vstupních koncentracích chová téměř jako silné elektrolyty, tj. roztok prakticky neobsahuje nedisociovanou molekulu elektrolytu.¹⁶ Proto v definici silného elektrolytu požadujeme úplnou disociaci na ionty při jakékoliv vstupní koncentraci elektrolytu.

7.5.9 Součin rozpustnosti

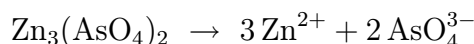
Sůl kyseliny a takové zásady MeOH, kde Me je alkalickým kovem (především sodík, draslík a lithium), je dobře rozpustná ve vodě (např. NaCl, KCl, Na₂SO₄, CH₃COONa atd.). Jakmile opustíme sloupec 1a v periodické tabulce prvků, dostáváme se do oblasti málo rozpustných solí, jako např. BaSO₄, PbSO₄, AgCl nebo Zn₃(AsO₄)₂. Tyto soli si ponechávají vlastnost silného elektrolytu, tj. v roztoku jsou přítomny pouze ve formě iontů, avšak koncentrace iontů vzniklých rozpuštěním soli je velmi malá. Mezi málo rozpustné silné elektrolyty patří i řada pevných hydroxidů kadmia, kobaltu, mědi, železa, manganu, niklu, olova, zinku atd. Systém tedy kromě vodného roztoku obsahuje též pevnou nerozpuštěnou látku. Rozpouštěcí reakci můžeme zapsat ve formě



kde K resp. A je symbol pro kationt resp. aniont, $\text{K}^{(z_{\text{K}})^+}$ značí kationt o z_{K} kladných nábojích, $\text{A}^{(z_{\text{A}})^-}$ aniont o z_{A} záporných nábojích. Symboly ν_{K} resp. ν_{A} značí stechiometrické koeficienty kationtu resp. aniontu. Protože roztok je navenek elektroneutrální, platí

$$\nu_{\text{K}} z_{\text{K}} = \nu_{\text{A}} z_{\text{A}}$$

Jako příklad můžeme uvést disociaci arseničnanu zinečnatého ve vodě



Rovnovážná podmínka má pak tvar

$$K = \frac{(a_{\text{K}})^{\nu_{\text{K}}} (a_{\text{A}})^{\nu_{\text{A}}}}{a_{(\text{s})}} = (c_{\text{K}})^{\nu_{\text{K}}} (c_{\text{A}})^{\nu_{\text{A}}} \cdot \frac{1}{(c^{\text{st}})^{\nu}} \quad \nu = \nu_{\text{K}} + \nu_{\text{A}} \quad (7.38)$$

kde a_{K} resp. a_{A} je aktivita kationtu resp. aniontu v nasyceném (rovnovážném) roztoku. Protože pro pevnou jednosložkovou fázi volíme standardní stav čisté kondenzované

¹⁶Jako v téměř každém pravidle i tady existují výjimky. Je to např. kyselina chlorná, kde $K = 5,6 \cdot 10^{-8}$, či kyselina kyanovodíková, kde $K = 4,8 \cdot 10^{-10}$.

látky, je aktivita $a_{(s)}$ nerozpuštěné soli rovna jedné. Rovnovážná konstanta K reakce (7.37) se z historických důvodů nazývá **součin rozpustnosti**, neboť na pravé straně rovnovážné podmínky vystupuje součin (relativních) koncentrací kationtu a aniontu umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty. Výpočet rozpustnosti budeme demonstrovat v následujícím příkladu.

Příklad. Stanovte rozpustnost pevného BaSO_4 při 25°C

- a) v čisté vodě,
- b) ve vodném roztoku NaCl o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$,
- c) ve vodném roztoku H_2SO_4 o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

Součin rozpustnosti síranu barnatého při této teplotě je $1,0 \cdot 10^{-10}$.

ad a) Síran barnatý disociuje ve vodném roztoku dle rovnice



Ze vztahu (7.38) plyne rovnovážná podmínka

$$10^{-10} = c_{\text{Ba}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} \frac{1}{(c^{\text{st}})^2} \quad (7.39)$$

Vezměme nejprve jako rozpouštědlo čistou vodu. Označíme-li symbolem ξ látkové množství rozpuštěného síranu v jednom litru roztoku, pak platí

$$c_{\text{Ba}^{2+}} = \xi \quad c_{\text{SO}_4^{2-}} = \xi$$

Rovnovážná podmínka (7.39) pak má tvar

$$10^{-10} = \xi^2 \quad \implies \quad \xi = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Rozpustnost BaSO_4 v čisté vodě při 25°C je $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, tj. $2,33 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$.

ad b) Jako druhý případ uvažujeme rozpustnost síranu barnatého ve zředěném vodném roztoku NaCl , tj. v roztoku neobsahujícím ionty rozpuštěného síranu barnatého. Rovnice látkové bilance i rovnovážná podmínka jsou stejné jako v případě, když byla rozpouštědlem pouze čistá voda. Experimentální zkušenosti nám však říkají, že rozpustnost by v tomto případě měla být asi o 20 až 30 procent vyšší. Vysvětlení naleznete v Závěrečných poznámkách, odd. 7.6.

ad c) Uvažujeme nyní, že síran barnatý rozpouštíme ve vodném roztoku kyseliny sírové o koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. Protože kyselina sírová je silný a ve vodě dobře rozpustný elektrolýt, mají rovnice látkové bilance tvar¹⁷

látká	počáteční stav	rovnovážný stav
H_2SO_4	0,01	0
Ba^{2+}	0	ξ
SO_4^{2-}	0	$0,01 + \xi$

¹⁷Disociace do druhého stupně ve skutečnosti není úplná.

V tomto případě očekáváme výrazně menší rozpustnost BaSO_4 , neboť v roztoku je již přítomen jeden z produktů disociace této látky. Můžeme tedy psát $0,01 + \xi \approx 0,01$. Z rovnovážné podmínky (7.39)

$$10^{-10} = 0,01 \xi \quad (7.40)$$

plyne $\xi = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$. Rozpustnost síranu barnatého v uvažovaném vodném roztoku kyseliny sírové je tedy o tři řády nižší než v čisté vodě.¹⁸ ■

7.6 Závěrečné poznámky

Právě jste dočetli kapitolu o výpočtu rovnovážného stavu systému, ve kterém může probíhat chemická přeměna. Věříme, že většině z vás se zdála srozumitelná a jednoduchá. Je však třeba zdůraznit, že se jedná o úvodní text, ve kterém je použito mnoho aproximací a zjednodušení, které v technické praxi platí jen v omezené míře. Zmiňme se jen velmi stručně o hlavních z nich.

Předpokládáme průběh jen jedné chemické reakce. V technologické praxi se mohou řešit případy, kdy chemickou přeměnu systému charakterizují stovky nezávislých chemických reakcí (jedná se o systémy, které obsahují mnoho látek, neboť počet nezávislých chemických reakcí popisujících chemickou přeměnu systému je přímo úměrný počtu uvažovaných látek).

Předpokládáme ideální chování plynné fáze. Při výpočtu rovnovážných stavů syntézy amoniaku nebo methanolu, které se provádějí za tlaků desítek MPa, by tento předpoklad způsobil chybu až 10 procent ve vypočtené hodnotě stupně přeměny. Přitom jen zvýšení výtěžku o desetiny procenta představuje u těchto „megatunových“ reakcí značné množství vyrobeného produktu.

Předpokládáme ideální chování kapalných či pevných roztoků, tj. jednotkové hodnoty aktivitních koeficientů v roztocích neelektrolytů i elektrolytů, i když to je pro mnoho roztoků velmi hrubá aproximace.

Vynechali jsme i problematiku reakcí ve zředěných roztocích neelektrolytů (např. hliník a kyslík jsou rozpuštěny v roztaveném železe a dochází k reakci za vzniku pevného oxidu hlinitého). Zmiňujeme se sice o zředěných roztocích elektrolytů, ale zanedbáváme neidealitu roztoku, která je významná, protože síly iont–iont jsou silné. Právě tato aproximace způsobuje neshodu mezi výpočtem a experimentem, jak bylo zmíněno v posledním příkladě b) předchozího odd. 7.5.9.

Pokud byste se chtěli více o těchto věcech dozvědět, pokračujte v magisterském kurzu *Fyzikální chemie*.

¹⁸Jako téměř vždy, může i tady být situace složitější. Pravidlo, že přítomnost produktu posouvá rovnováhu směrem k výchozím látkám, platí pouze v případě, že rozpouštěcí reakce (7.37) je dominantní reakcí. Např. rozpustnost AgCl je „překvapivě“ rostoucí funkcí koncentrace HCl ve vodě, neboť přebytek chlóru umožňuje vznik stabilních iontů typu AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} .

Kapitola 8

Elektrochemie

Soustavy obsahující kromě nenabitých částic též částice elektricky nabité mají některé vlastnosti zcela analogické soustavám tvořeným výhradně nenabitými částicemi, ale mají též řadu zvláštností. Studium takových soustav se zabývá elektrochemie. Pod tímto pojmem se rozumí

1. studium roztoků elektrolytů, popř. jejich tavenin
 - (a) v rovnovážném stavu, jímž se zabývá nauka o elektrolytické disociaci; vzhledem k její důležitosti pro všechny chemické obory a úzké souvislosti s chemickými rovnováhami byla tato oblast zařazena do předchozí kap. 7 o chemických rovnováhách,
 - (b) při průchodu elektrického proudu – této problematice bude věnována kapitola o elektrolytické vodivosti v magisterském kurzu,
2. elektrické a energetické aspekty jevů probíhajících na styčné ploše mezi tuhou a kapalnou fází, které budou předmětem této kapitoly.

O rozvoj elektrochemie se významně zasloužil Michael Faraday. Roku 1813 nastoupil Faraday ve svých 22 letech (do té doby knihařský učeň) jako laborant do Královského institutu a v následujících letech provedl řadu výzkumů, které položily základy elektrochemie a nauky o elektromagnetismu. Při studiu rozkladu roztoků solí, kyselin a zásad elektrickým proudem vytvořil elegantní, dosud používané názvosloví.

8.1 Základní pojmy

Schopnost vedení elektrického proudu je omezena pouze na látky, které Faraday nazval **vodiče** a podle způsobu vedení proudu je rozdělil do dvou skupin:

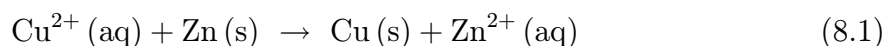
1. **Vodiče první třídy** (vodiče elektronové), jejichž schopnost vést elektrický proud je dána existencí volně pohyblivých elektronů uvnitř kovové mřížky, tvořené kationty. Vodiče první třídy se průchodem proudu nemění a jejich elektrický odpor zpravidla stoupá se vzrůstající teplotou. Patří sem především kovy, uhlík, některé oxidy a sulfidy kovů. Zvláštní skupinu elektronových vodičů tvoří polovodiče, které mají valenční elektrony sice chemicky vázané, ale dodáním energie zevnějšku (např. osvětlením) je možno tyto elektrony excitovat do energeticky vyššího tzv. vodivostního pásu.

2. **Vodiče druhé třídy** (vodiče iontové), v nichž přenos elektřiny zprostředkují kladně a záporně nabitě hmotné částice, které se v elektrickém poli pohybují ve vzájemně protichůdných směrech, pro něž Faraday zavedl označení **ionty**¹ (kladně nabitě **kationty** a záporně nabitě **anionty**). Vodiče druhé třídy jsou tedy **elektrolyty** (roztoky kyselin, zásad a solí, resp. jejich taveniny), v nichž průchod proudu vyvolává změny ve složení. Dále se budeme zabývat pouze vodnými roztoky, což budeme v některých případech zdůrazňovat symbolem (aq).

Dnes se ještě uvažuje plazma jako **vodič třetí třídy**, v němž je proud veden jak ionty, tak volnými elektrony.

8.1.1 Oxidačně redukční děje

Za oxidačně redukční (redox) děj lze označit každou reakci, při níž dochází k převodu elektronů od jejich donoru (redukčního činidla) k akceptoru (oxidačnímu činidlu). Celkovým efektem redox reakce je změna oxidačního čísla. Např. při reakci

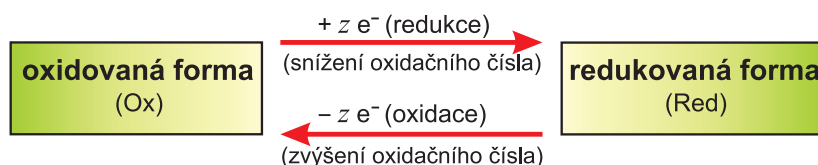


jsou ionty Cu^{2+} oxidačním činidlem (při reakci se mění oxidační číslo z hodnoty $z = +2$ na $z = 0$) a kovový zinek je činidlem redukčním (jeho oxidační číslo se mění ze $z = 0$ na $z = +2$).

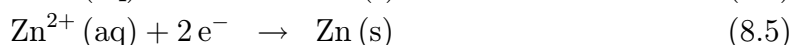
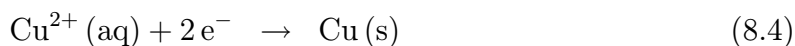
Každá redox reakce může být zapsána jako *součet* dvou dílčích reakcí, které ukazují odnímání elektronů (oxidace) a přijetí elektronů (redukce). Např.



Oba děje je tedy možno vyjádřit schématem (z je počet převáděných elektronů)



Podle zavedené konvence je zvykem psát obě dílčí reakce redukčně,



takže výsledná redox reakce (8.1) je pak *rozdílem* obou dílčích dějů.

Oxidační a redukční činidla v dílčích reakcích se vždy vyskytují v párech, pro které je používáno označení Ox/Red; každé oxidační činidlo, když reaguje, se tedy stává potenciálním redukčním činidlem a naopak.

Při oxidačně redukčních dějích dochází tedy k převodu elektronů z oxidované látky na redukovanou. Protože pohyb elektronů představuje elektrický proud, je možno při

¹Jednotné číslo může být *ion* i *iont*.

vhodném uspořádání pomocí elektrického proudu vyvolat oxidačně redukční změny nebo naopak produkovat elektrický proud v důsledku chemických nebo koncentračních změn, ke kterým v systému spontánně dochází. Dílčí reakce jsou zde realizovány odděleně, na dvou různých místech zařízení – **elektrodách**. Na jedné elektrodě – **anodě** – dochází k oxidaci,



na druhé elektrodě – **katodě** – probíhá redukce,



Soustava tvořená dvěma elektrodami v prostředí elektrolytu může tedy mít dvojí funkci:

1. Pojmem **elektrolytický článek** je označována soustava, které je z okolí dodávána energie proto, aby se uskutečnily žádané chemické přeměny; katoda je zde zápornou elektrodou – je zdrojem elektronů, které je nutno dodat, aby mohla proběhnout redukce. Anoda je kladnou elektrodou.
2. Pod pojmem **galvanický článek** rozumíme soustavu buď rovnovážnou nebo takovou, která předává elektrickou práci svému okolí. Na katodě probíhající spontánní redukce odebírá z elektrody elektrony; ta tím získává kladný náboj. Výsledkem současně probíhající spontánní oxidace na anodě je přenos elektronů na elektrodu, která se tím stává zápornou.

8.2 Elektrolýza

8.2.1 Faradayovy zákony

Studiem **elektrolýzy** – rozkladu roztoků elektrolytů elektrickým proudem – se zabýval Michael Faraday také po kvantitativní stránce (1833). Své výsledky publikoval ve formě dvou zákonů, dnes spojovaných v jednu rovnici, ke které můžeme dojít následující úvahou:

Prochází-li elektrolyzérem konstantní proud I po dobu τ , projde náboj

$$Q = I\tau \quad (8.8)$$

K elektrodové přeměně jedné částice o mocnství z je zapotřebí náboje ze (e je náboj elektronu). K elektrodové přeměně jednoho molu částic o mocnství z je pak zapotřebí náboje $ze \cdot N_A$. Součin eN_A – náboj jednoho molu elektronů – se nazývá **Faradayova konstanta**:

$$F = eN_A = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$$

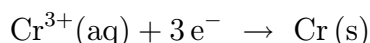
Nábojem Q lze tedy vyloučit látkové množství

$$n = \frac{m}{M} = \frac{I\tau}{zF} \quad (8.9)$$

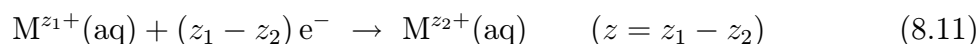
Faradayovy pokusy se týkaly elektrodových dějů, při nichž se látky na elektrodách vylučovaly a bylo je možno přímo vážit, tj. např.



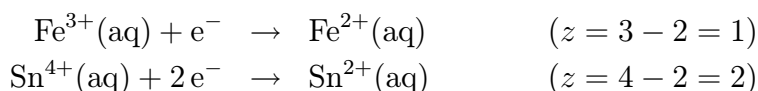
nebo



Faradayovy zákony však platí i při elektrodových dějích, kdy látka po elektrodové přeměně zůstává v roztoku; z je pak rovno počtu elektronů, které jedna částice dané látky při této přeměně získává či ztrácí, tj.



např.



Využití Faradayova zákona

Faradayův zákon dovoluje přesné zjištění velikosti náboje na základě měření rozsahu chemické reakce způsobené tímto nábojem v zařízení nazývaném **coulometr**. Často jsou používány:

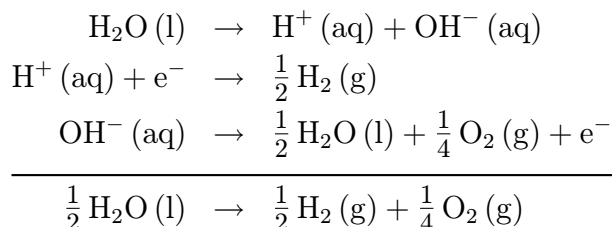
1. **Coulometr na stříbro**, tvořený platinovým kelímkem s roztokem dusičnanu stříbrného o koncentraci 10–20 hm. % (katoda) a anodou ve tvaru stříbrné tyčinky ponořené do roztoku. Velikost náboje prošlého za určitou dobu je dána hmotností stříbra, vyloučeného reakcí (8.10) na katodě:

$$Q = I\tau = \frac{m_{\text{Ag}}F}{M_{\text{Ag}}}$$

2. **Coulometr na měď** bývá tvořen měděnými deskovými anodami, mezi nimiž je v okyseleném roztoku síranu měďnatého s přidávkem ethanolu² umístěna měděná desková katoda. Velikost náboje, který projde coulometrem za určitý čas, se vypočítá z hmotnosti mědi vyloučené podle reakce (8.2) na katodě:

$$Q = I\tau = 2 \frac{m_{\text{Cu}}F}{M_{\text{Cu}}}$$

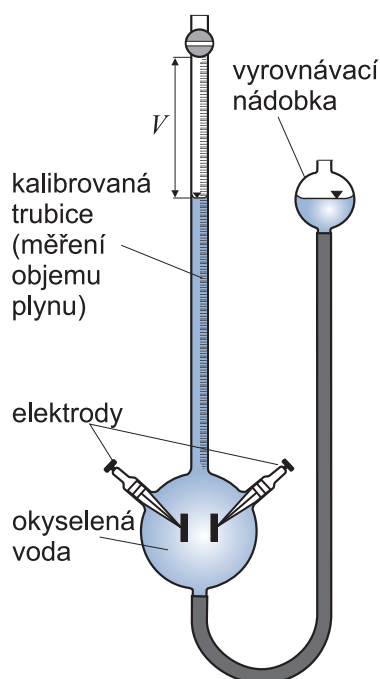
3. **Coulometr na třaskavý plyn**, v němž se elektrickým proudem rozkládá okyselená voda. Děje probíhající při průchodu proudu mohou být popsány rovnicemi



Průchodem náboje $1F$ se tedy rozloží $\frac{1}{2}$ molu vody a vznikne $\frac{3}{4}$ molu plyné směsi vodíku s kyslíkem. Pro náboj Q , kterým se za čas τ v coulometru uvolní látkové množství plynu n zaujímající při teplotě T a tlaku p objem V (obr. 8.1), platí

$$Q = I\tau = \frac{n}{0,75}F = \frac{pV}{0,75RT}F$$

²Ethanol zabraňuje oxidaci vyloučené mědi.



Obr. 8.1: Coulometr na třaskavý plyn

V analytické chemii se Faradayova zákona využívá ke kvantitativnímu stanovení různých látek *coulometrií* a *coulometrickou titrací*. Vzhledem k tomu, že Faradayův zákon platí velmi přesně, byl ve starších soustavách jednotek základem pro definici jednotky elektrického proudu.

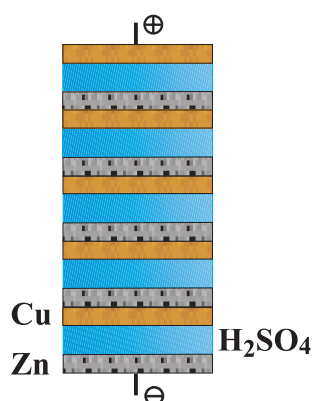
8.2.2 Technické využití elektrolýzy

Elektrolýza je využívána v chemickém průmyslu k výrobě různých, nejčastěji anorganických látek jako např. hydroxidu sodného, chloru, chlorečnanů, chloristanů, vodíku nebo peroxidu vodíku. Velmi významná je výroba hliníku elektrolýzou oxidu hlinitého rozpuštěného v roztaveném kryolitu.

Při galvanickém pokovování se ušlechtilý kov (např. Ni, Cr, Ag, Au) elektrochemicky vylučuje z roztoku na povrchu méně ušlechtilého kovu (železa, mosazi), případně jiného vodivého podkladu. Vrstvička vyloučeného kovu slouží jako ochrana proti korozi, ke zlepšení vzhledu aj.

Elektrolýza se uplatňuje i při ochraně životního prostředí při likvidaci různých odpadů, např. při odstraňování kovů (Cu, Pb, Zn, Hg) z odpadních vod v metalurgickém průmyslu nebo při elektrooxidaci kyanidů z galvanických lázní.

Nefiltrovatelné částice suspendované v odpadních vodách mlékárenského, masného a papírenského průmyslu mohou být odstraňovány tzv. elektroflotací: znečištěná voda prochází reaktorem, v jehož spodní části je elektrolyticky vyráběn vodík nebo kyslík. Bublínky vynášejí suspendované částice na povrch, odkud jsou mechanicky odstraňovány.



Obr. 8.2: Schematické znázornění Voltova sloupu

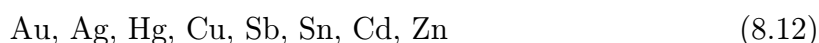
8.3 Galvanické články

Při úvahách o heterogenních iontových rovnováhách, odd. 6.6, byly diskutovány systémy, v nichž přes fázové rozhraní mohly přecházet (tj. rozpouštět se) jak kationty, tak anionty. Přejít náboje určitého znaménka z fáze do fáze je vždy doprovázen přechodem stejného množství náboje opačného znaménka. Při takovém ději nedochází k porušení podmínky elektroneutality v některé z fází ani k průchodu proudu, ani nevzniká rozdíl elektrických potenciálů mezi oběma fázemi.

Je-li jedna z fází vodič první třídy (kov), druhá vodič druhé třídy (elektrolyt), pak přejde-li nepatrné množství iontů kovu z povrchu pevné fáze do roztoku elektrolytu, vzniká v kovu přebytek záporného náboje – kov se vůči roztoku nabije záporně. Jsou-li do roztoku elektrolytu ponořeny dva různé kovy, nabijí se proti roztoku do různé míry a je mezi nimi možno naměřit elektrické napětí. Soustava může ve svém okolí – ve vnějším proudovém okruhu – konat elektrickou práci.

Přeměna chemické energie na energii elektrickou je známa přinejmenším od dob Luigiho Galvaniho (1791), Alessandra Volty (1800) a Humphry Davyho (1802). Prvním podnětem byly známé Galvaniho pokusy (v preparovaných žabích svalch dochází k záchvěvům, jestliže se současně dotknou kovové mědi a železa, které jsou vně svalů přímo spojeny). Velmi významným objevem byl tzv. Voltův sloup. Mezi destičky z různých materiálů umístil Volta plst nasáklou kyselinou sírovou, jak schematicky ukazuje obr. 8.2. Napětí, které bylo možno odebírat z tohoto zdroje, bylo tím větší, čím větší počet dvojic navrstvil. Sestrojil tak první zdroj stejnosměrného napětí, ze kterého bylo možno po určitou dobu odebírat elektrický proud (do té doby byla k dispozici pouze „třecí“ elektřina, poskytující proud jen krátkodobě).

Volta zjistil, že napětí jeho zdroje nezávisí na velikosti destiček ani na velikosti stykové plochy, závisí však na povaze použitých kovů. Sestavil kovy do řady, kterou nazval **řada napětí** (souhlasí s dnešní řadou elektrochemických potenciálů – viz tab. 8.1), v níž je napětí mezi dvojicí kovů tím větší, čím větší je jejich vzdálenost v této řadě:



Souvislost mezi produkcí elektrické energie a dějem, při kterém se tato energie uvolňuje, byla však objasněna mnohem později.

Tabulka 8.1: Příklady hodnot standardních elektrodových potenciálů (srovnej s Voltovou řadou napětí (8.12))

Elektroda	E°/V	Elektroda	E°/V	Elektroda	E°/V
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	+1,498			$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	−0,126
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	+0,799			$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	−0,441
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	+0,854	$\text{H}^+ \text{H}_2$	0	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	−0,763
$\text{Hg}_2^{2+} \text{Hg}$	+0,799			$\text{Na}^+ \text{Na}$	−2,714
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	+0,337			$\text{Li}^+ \text{Li}$	−3,045

Zařízení, které může konat elektrickou práci na úkor energie systému při chemických nebo koncentračních změnách, které v něm probíhají, se nazývá **galvanický článek**. Elektrická energie je zde produkována v důsledku výměny elektronů mezi látkami, které se zúčastňují daného děje. Jak bylo ukázáno na začátku této kapitoly, skládá se každá taková reakce elektronů v článku ze dvou dějů:

oxidace: látka elektrony uvolňuje (tím se sama oxidační),

redukce: jiná látka tyto uvolněné elektrony přijímá.

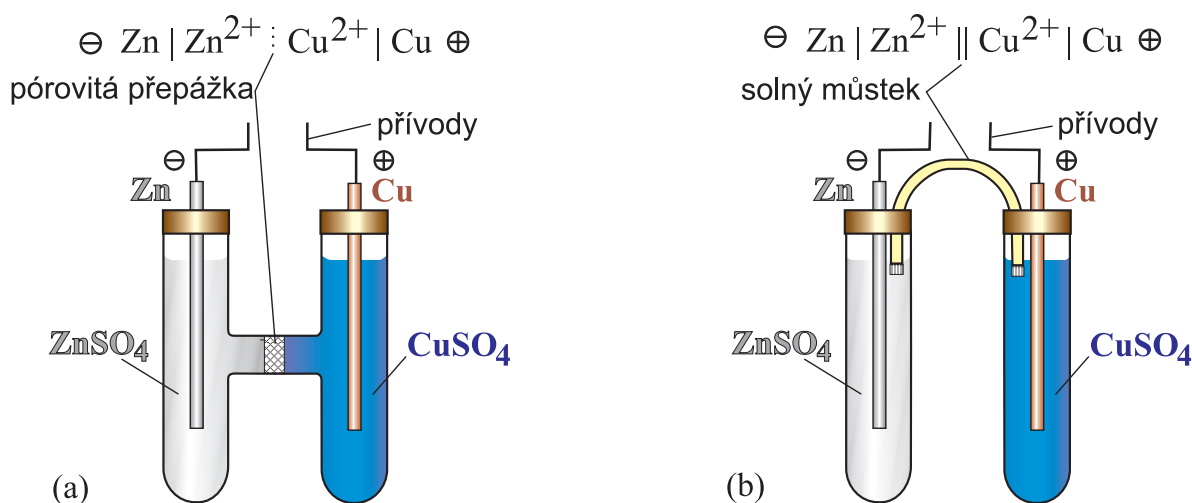
Tyto dva děje probíhají v galvanickém článku na dvou různých navzájem oddělených místech – **elektrodách (poločláncích)** – a tím se elektrochemická redukce a oxidace liší od běžných chemických reakcí tohoto typu. Elektrony uvolněné při oxidaci nejsou v článku předávány přímo, ale prostřednictvím vnějšího elektrického obvodu. Tento průchod elektronů představuje elektrický proud, který může být využit ke konání užitečné práce.

Oba poločlánky jsou vzájemně propojeny (viz dále), takže ionty mohou přecházet z jednoho roztoku do druhého. Nemají-li společný roztok elektrolytu, jsou jejich roztoky vodivě spojeny buď přes pórovitou přepážku, která umožňuje elektrické spojení obou roztoků, ale zabraňuje jejich nadměrnému míšení (toto kapalinové rozhraní je pak příčinou nevratnosti článku), nebo prostřednictvím tzv. **solného můstku** (viz obr. 8.3), který potlačuje vliv jevů na kapalinovém rozhraní. Je to trubice naplněná koncentrovaným roztokem soli, která nereaguje s roztoky v poločláncích (obvykle KCl, KNO₃ nebo NH₄NO₃). Převod proudu je pak z největší části obstaráván ionty této soli, které se pohybují téměř stejnými rychlostmi. V místech, kde se solný můstek stýká s oběma roztoky, existují sice ještě určité nevratné jevy, ale ty je možno považovat za zanedbatelné.

Pokles Gibbsovy energie ($\Delta G < 0$), který jakožto hnací síla podmiňuje funkci článků, může mít původ nejen v chemické reakci, ale i ve fyzikální změně (např. změně koncentrace, k níž může docházet jak v elektrolytu, tak v elektrodách).

Při zápisu elektrochemických článků se používá následující symbolika:

$\ominus$	záporná elektroda (anoda)	$\oplus$	kladná elektroda (katoda)
	fázové rozhraní	:	kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka)
	solný můstek	::	polopropustná membrána

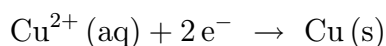


Obr. 8.3: Schéma Daniellova článku: a) s kapalinovým rozhraním, b) se solným můstkem

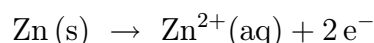
Podle konvence (která ale není některými autory dodržována) je v zápisu článku záporná elektroda (anoda, na níž dochází k oxidaci) vždy vlevo a kladná elektroda (katoda, na níž dochází k redukci) vždy vpravo.

Obecně je tedy možno říci, že každý galvanický článek se skládá alespoň ze dvou elektrod a každá z elektrod alespoň ze dvou vodičů, jednoho kovového a jednoho elektrolytického, které se vzájemně stýkají.

Historicky nejzajímavějším příkladem článku s *různými* elektrolyty je článek Danielův (obr. 8.3). Jednu elektrodu tvoří kovová měď v roztoku síranu měďnatého, druhou elektrodu kovový zinek v roztoku síranu zinečnatého. Spojíme-li obě kovové elektrody Daniellova článku vodičem, dochází na měděné elektrodě k redukci (8.2),



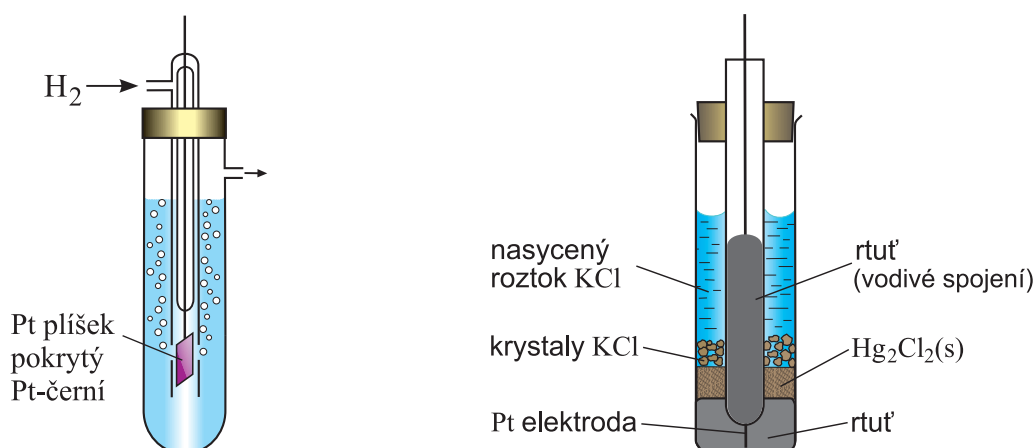
na zinkové elektrodě k oxidaci (8.3),



a systémem prochází proud. V uspořádání podle obr. 8.3a, kde se oba roztoky stýkají prostřednictvím průlinčité přepážky, je článek nevratný (srov. odd. 8.3.3). Chceme-li děje v článku popsat pomocí klasické termodynamiky (viz rov. (8.25)), je třeba zvolit takové uspořádání, které omezuje nevratné děje na minimum (např. uspořádání se solným můstkem, schematicky znázorněné na obr. 8.3b).

8.3.1 Rovnovážné napětí článku a elektrodové potenciály

Na fázovém rozhraní mezi kovovým a elektrolytickým vodičem vzniká určitý potenciální rozdíl, zvaný **elektrodový potenciál**. Přímému měření je přístupný pouze algebraický součet všech potenciálů uvnitř galvanického článku, který se projeví jako potenciální rozdíl na jeho svorkách. Hodnota tohoto potenciálního rozdílu závisí na chemickém složení elektrod, na koncentraci elektrolytů, na teplotě, tlaku a v nemalé míře na tom, zda



Obr. 8.4: Schéma poločlánku tvořeného elektrodou vodíkovou (vlevo) a kalomelovou (vpravo)

je článek při měření zatížen či zda je potenciál měřen v bezproudovém stavu. V bezproudovém stavu (proud procházející článkem limituje k nule) je potenciální rozdíl na svorkách největší a nazývá se **rovnovážné napětí článku** E (v řadě učebnic najdete starší termín elektromotorické napětí).

Stejně jako lze vyjádřit úhrnnou reakci v článku jako rozdíl obou dílčích redukčních reakcí (odd. 8.1.1), je možno i jeho rovnovážné napětí napsat jako rozdíl dvou členů. Podle mezinárodně přijaté konvence odečítáme od redukčního potenciálu pravé elektrody redukční potenciál levé elektrody³:

$$E = E_{\text{pravý}} - E_{\text{levý}} \quad (8.13)$$

Absolutní hodnoty elektrodových potenciálů nejsou sice přímo přístupné měření, můžeme ale měřit rovnovážné napětí článků, v nichž jedna z elektrod – tzv. **elektroda referenční** – bude vždy táž. Naměřené hodnoty E pak budou udávat *relativní* hodnoty potenciálů od téhož společného základu, jímž je potenciál zvolené referenční elektrody (podobně jako je tomu u nadmořské výšky).

8.3.2 Standardní redukční potenciály

Definice standardního redukčního potenciálu

Za referenční elektrodu byla zvolena **vodíková elektroda**



Na vodíkové elektrodě (obr. 8.4) se ustavuje rovnováha mezi vodíkem a vodíkovými ionty v roztoku,



³Tento vztah ovšem platí jen tehdy, když se v daném článku nevyskytují nevratné jevy na kapalinovém rozhraní (viz odd. 8.3.3). Více se tomuto problému budeme věnovat v magisterském kurzu.

zprostředkovaná platinovou elektrodou (drátek nebo plíšek), povlečenou platinovou černí⁴. Okolo plíšku je pod určitým tlakem probubláván plynný vodík. Platinová černá má dvojí úlohu: jednak katalyzuje reakci mezi atomárním a molekulárním vodíkem, jednak svým velkým specifickým povrchem zaručuje přítomnost dostatečného množství vodíku v elektrodě.

U **standardní vodíkové elektrody** je vodík ve stavu ideálního plynu za tlaku 101,325 kPa a roztok obsahuje vodíkové ionty za takových podmínek, kdy jejich aktivita (střední) je rovna jedné, tj. $p_{\text{H}} = 0$ (odpovídá přibližně $1,2 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl). Standardní vodíkové elektrodě byla konvencí přisouzena hodnota $E^\circ = 0$ při všech teplotách.

Potenciál vodíkové elektrody ve vodíkové stupnici je roven rovnovážnému napětí článku (viz Nernstova rovnice (8.24)) sestaveného z uvažované vodíkové elektrody (p_{H_2} , a_{H^+}) a standardní vodíkové elektrody ($p_{\text{H}_2} = 101,325 \text{ kPa}$, $a_{\text{H}^+} = 1$), jejíž potenciál je podle konvence roven nule:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}_2})^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \\ &\approx -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{st}}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \left(= -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\text{st}}} - \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} \cdot \ln 10 \right) \end{aligned} \quad (8.16)$$

Pro plynný vodík byl zvolen standardní stav ideální plyn při standardním tlaku ($^\circ$). Pro jeho aktivitu platí $a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}/p^{\text{st}}$. Pro vodíkové ionty je aplikován standardní stav nekonečného zředění na bázi $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ (^[c]) a považujeme-li aktivitní koeficient za jednotkový, je $a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+}/c^{\text{st}}$.

Spojíme-li jakoukoliv elektrodu X, jejíž všechny reakční komponenty jsou ve svých standardních stavech, se standardní vodíkovou elektrodou v článek, pak naměřené rovnovážné napětí tohoto článku udává potenciál elektrody X relativně k potenciálu standardní vodíkové elektrody – **standardní elektrodový potenciál elektrody X**. Podle Stockholmské konvence z r. 1953 se pod tímto pojmem rozumí vždy pouze **redukční** potenciál.

Vodíková elektroda je citlivá na přítomnost některých látek v roztoku (silná oxidační činidla, sirné sloučeniny, povrchově aktivní látky, ...), a proto je obvykle nahrazována ve funkci referenční elektrody jinými elektrodami.

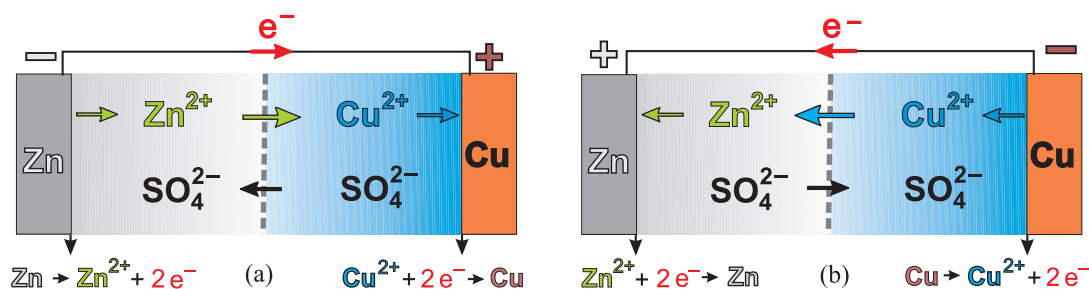
Velmi časté je použití **kalomelové elektrody** pro její snadnou přípravu a dokonalou reprodukovatelnost. V nádobce vhodného tvaru je na dně rtuť, do níž zasahuje Pt kontakt, na ní je vrstva pasty z kalomelu rozetřeného s kapkou rtuti a kapkou roztoku KCl. Nad pastou je roztok KCl o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, 1 mol dm^{-3} nebo nasycený roztok (obr. 8.4). Na kalomelové elektrodě probíhá reakce



a její potenciál je dán vztahem (viz Nernstova rovnice (8.24))

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Hg}}^2 \cdot a_{\text{Cl}^-}^2}{a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}} \approx E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}|\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Cl}^-}}{c^{\text{st}}}$$

⁴Získá se elektrolytickým vyloučením platiny z kyselého roztoku chloridu platičitého.



Obr. 8.5: Rozhraní dvou různých elektrolytů

Využití standardních redukčních potenciálů k tabelaci dat

Při tabelaci elektrochemických dat lze s výhodou využít skutečnosti, že standardní potenciály patří mezi stavové funkce. Stejně jako není nutno tabelovat nejrozličnější reakční entalpie a tabelují se pouze entalpie slučovací, není nutná ani tabelace všech hodnot E° pro ohromný počet dosud proměřených článků a tabelují se standardní redukční potenciály (tab. 8.1), z nichž je možno vypočítat E° jakéhokoliv článku jako

$$E^\circ = E_{\text{pravý}}^\circ - E_{\text{levý}}^\circ \quad (8.17)$$

8.3.3 Vratné články

Studium galvanických článků může být zdrojem cenných termodynamických dat. Za tímto účelem je třeba zvolit takové uspořádání experimentu, aby děj v článku probíhal za vratných podmínek:

1. V článku nesmějí probíhat žádné děje, které nejsou spojeny s průchodem proudu (ani v otevřeném článku, jehož elektrody nejsou vodivě spojeny) jako např.
 - (a) rozpouštění kovu v kyselině (např. Zn v H_2SO_4 ve Voltově článku),
 - (b) rozpouštění plynů v roztoku elektrolytu,
 - (c) difuze – v koncentračním článku, kde se stýkají dva stejné elektrolyty o různých koncentracích, může dojít k vyrovnávání koncentrací i bez průchodu proudu pouze difuzí.
2. Je-li do vnější části okruhu článku zapojeno vnější napětí, namířené proti napětí článku, musí probíhat chemický děj podle stejné rovnice buď směrem k produktům nebo směrem k výchozím látkám podle toho, je-li vnější napětí menší nebo větší než rovnovážné napětí článku.
3. Je-li průběhem reakce v článku získána určitá práce, musí být dodáním stejné práce vratnému článku uskutečněna tato reakce v opačném směru ve stejném rozsahu.
4. Mezi elektrolyty obou poločlánků se nesmí vyskytovat kapalinové rozhraní nebo musí být jeho vliv vhodným způsobem eliminován.

Např. v Daniellově článku (viz obr. 8.3a) na rozhraní mezi roztoky síranu zinečnatého a měďnatého o stejné koncentraci je tato situace. Necháme-li článkem procházet malý proud zleva doprava (obr. 8.5a), je přes rozhraní přenášen ionty Zn^{2+} a SO_4^{2-} ; protéká-li článkem malý proud v opačném

směru (obr. 8.5b), je přes toto rozhraní přenášen zprava doleva ionty Cu^{2+} a SO_4^{2-} . Článek s tímto kapalinovým rozhraním je tedy již svou podstatou nevratný.

Ve vratném článku se pak celá změna Gibbsovy energie reakce probíhající v článku projeví jako elektrická práce, u nevratných článků bude práce menší nebo žádná. Pro popis vratných článků je možno použít běžné vratné termodynamiky.

8.3.4 Termodynamika vratného článku

Z termodynamického hlediska lze na článek pohlížet jako na soustavu, která je schopna produkovat vratnou elektrickou práci. Uvažujme galvanický článek, v němž probíhá reakce



Za konstantní teploty a tlaku je elektrická práce W_{el} (zde jediná jiná práce než objemová) rovna změně Gibbsovy energie spojené s reakcí probíhající v článku (viz 4.23),

$$\Delta_r G_m = W_{\text{el}} \quad [T, p] \quad (8.19)$$

Z fyziky víme, že elektrická práce je dána součinem napětí a náboje. Pracuje-li článek vratně, je jeho rovnovážné napětí E kompenzováno vnějším napětím jen infinitezimálně menším než E . Uskuteční-li se jeden reakční obrat, přičemž článkem projde náboj $Q = zF$, je elektrická práce $W_{\text{el}} = -zFE$ (znaménko je mínus, neboť systém *koná* práci) a platí

$$\Delta_r G_m = -zFE \quad (8.20)$$

kde z je počet elektronů vyměněných při reakci. Rovnovážné napětí je tedy rovno poklesu Gibbsovy energie, k němuž dojde při reakci probíhající v článku, dělenému elektrickým nábojem, který byl přitom článkem převeden. Vzhledem k tomu, že E je podle konvence vždy kladné, může být jako zdroj elektrické energie využit pouze takový článek, v němž probíhá samovolný děj (tj. takový, pro který je $\Delta_r G_m < 0$). Na levé elektrodě pak probíhá oxidace, kladné ionty migrují článkem zleva doprava. Elektrony proudí vnějším obvodem rovněž zleva doprava.

Změna Gibbsovy energie reagující soustavy je nejen funkcí teploty a tlaku, ale také složení soustavy. V kapitole o chemických rovnováhách byla tato závislost vyjádřena vztahem

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad [T, p] \quad (8.21)$$

kde a_i jsou aktivity jednotlivých výchozích látek ($i = \text{B}, \text{C}$) a produktů ($i = \text{L}, \text{M}$) v *okamžitém* stavu, ν_i stechiometrické koeficienty (připomeňme si, že podle konvence jsou stechiometrické koeficienty výchozích složek v anulované chemické rovnici záporné, produktů kladné), $\Delta_r G_m^\circ$ je standardní reakční Gibbsova energie, pro níž platí

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln \prod_i a_{i,\text{rovn}}^{\nu_i} = -RT \ln K \quad (8.22)$$

kde $a_{i,\text{rov}}$ jsou aktivity jednotlivých složek v rovnovážném stavu, a K je rovnovážná konstanta. Dělením rovnice (8.21) výrazem $(-z\mathbf{F})$ a spojením s rovnicí (8.20)

$$\underbrace{\frac{\Delta_r G}{(-z\mathbf{F})}}_E = \underbrace{\frac{\Delta_r G_m^\circ}{(-z\mathbf{F})}}_{E^\circ} + \frac{RT}{(-z\mathbf{F})} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (8.23)$$

dostaneme **Nernstovu rovnici**⁵,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{z\mathbf{F}} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (8.24)$$

Pro Daniellův článek v uspořádání se solným můstkem má Nernstova rovnice tvar:

$$\begin{aligned} E = E_{\text{pravý}} - E_{\text{levý}} &= E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ - \frac{RT}{2\mathbf{F}} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} - \left(E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ - \frac{RT}{2\mathbf{F}} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \\ &\approx \underbrace{(E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\circ)}_{E^\circ} - \frac{RT}{2\mathbf{F}} \cdot \ln \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{2+}}} \end{aligned} \quad (8.25)$$

Pro pevné látky (Cu a Zn) byl zvolen standardní stav čistá pevná látka za teploty a tlaku soustavy. Aktivita čistých pevných látek je proto rovna jedné. Pro složky v roztoku volíme standardní stav nekonečného zředění. V druhém řádku dále předpokládáme ideální roztok, takže aktivity složek v roztoku, a_i , lze nahradit jejich relativními koncentracemi, c_i/c^{st} (viz 7.13).

Dospěje-li reakce (8.18) do rovnováhy, je $\Delta_r G_m$ a tedy také E nulové – říkáme, že článek je vybitý. Aktivity jednotlivých složek pak nabudou svých rovnovážných hodnot a platí

$$E^\circ = \frac{\Delta_r G_m^\circ}{-z\mathbf{F}} = \frac{-RT \ln K}{-z\mathbf{F}} = \frac{RT}{z\mathbf{F}} \ln K \quad (8.26)$$

kde E° je **standardní rovnovážné** (příp. elektromotorické) **napětí článku**, pro které z Nernstovy rovnice (8.24) plyne, že je to rovnovážné napětí takového článku, v němž jsou všechny složky ve svých standardních stavech ($a_i = 1$, $E = E^\circ$).

8.4 Galvanické články jako zdroj energie

V předchozím textu jsme se dověděli, že uskutečněním reakce v elektrochemickém článku lze získat elektrickou energii. Ne všechny články jsou však využitelné jako zdroj energie v praxi. Důležitým požadavkem je, aby měly dostatečnou energetickou kapacitu. Podle povahy elektroaktivních látek jsou rozdělovány do tří skupin.

8.4.1 Články primární

Jsou to články na jedno použití, jejichž činností se elektroaktivní látky spotřebují.

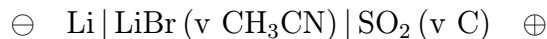
⁵Rovnice původně odvozená Nernstem obsahovala koncentrace, nikoliv aktivity.

V minulosti byl nejrozšířenější **suchý článek Leclanchéův** o napětí 1,5 V, který je dodnes často používán.



Na katodě probíhá redukce MnO_2 na Mn_2O_3 , na anodě oxidace Zn na Zn^{2+} .

Z novějších si jako příklad uvedeme **články lithiové**. Zápornou elektrodu tvoří lithium, kladnou např. uhlík, v němž je pohlcen oxid siřičitý:



Jinými příklady mohou být články $\text{Li-SO}_2\text{Cl}_2$, Li-MnO_2 nebo Li-CF_x .

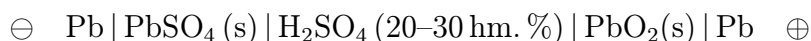
8.4.2 Články sekundární (akumulátory)

U akumulátorů lze elektroaktivní látky elektrolýzou regenerovat (obnovit výchozí stav).

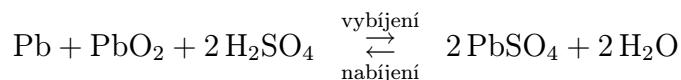
Galvanické články jsou schopny produkovat elektrickou energii na úkor změny Gibbsovy energie spojené s reakcí, která v článku probíhá. V některých případech je možno obrátit směr reakce v článku tím, že je mu z okolí elektrická energie dodávána, pak v něm probíhá elektrolýza, a článek tedy může být použit jako „konzerva“ elektrické energie – akumulátor. Principiálně může být akumulátorem každý vratný článek, ale praxe klade na vlastnosti akumulátoru řadu náročných požadavků, hlavně:

- a) co největší svorkové napětí,
- b) co největší kapacita,
- c) schopnost poskytovat alespoň v nárazech co největší proudy,
- d) co největší životnost (tj. počet cyklů nabití-vybití).

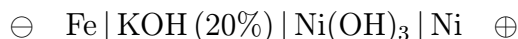
Vzhledem ke schopnosti dávat silné proudy se v automobilech používá **olověný akumulátor**,



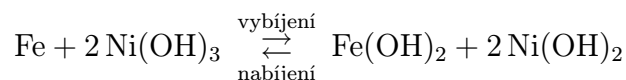
v němž probíhá reakce:



Dříve se často používal levný **Edisonův (Ni-Fe) akumulátor**:



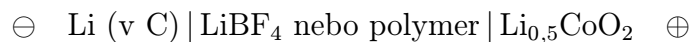
v němž na kladné elektrodě probíhá redukce Ni^{3+} na Ni^{2+} na záporné elektrodě reakce Fe na Fe(OH)_2 a tedy celkem



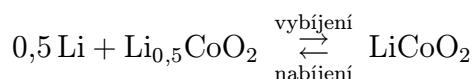
Jeho modernější varianta má železo nahrazeno kadmiem. V dnešní době se však od těchto akumulátorů ustupuje, i když jejich cena je nízká, protože mají velkou hmotnost, nízkou kapacitu a u Ni-Cd akumulátorů je nezanedbatelným faktorem i ekologická náročnost. Podobné vlastnosti mají **akumulátory niklmetalhydridové**, které

jsou šetrnější k životnímu prostředí; místo kovu se zde na anodě oxiduje vodík, pohlcený ve vhodné slitině.

V moderních přístrojích se stále více používají **lithium-iontové** a **lithium-polymerové** akumulátory, které mají ve srovnání s předchozími typy velkou kapacitu při malém objemu i při nízké hmotnosti. Výraznému rozšíření však brání jejich vysoká cena⁶. Jako příklad uvedeme článek



ve kterém se lithium pohlcené v grafitové anodě při vybíjení oxiduje na Li^+ ,



8.4.3 Palivové články

Palivové články jsou elektrochemická zařízení, která umožňují přímou přeměnu chemické energie obsažené v palivu na elektrickou bez mezistupně mechanické práce a tedy s výrazně vyšší účinností (až přes 60 %). Pracují na podobném principu jako galvanické články, avšak díky plynulému dodávání paliva k anodě a okysličovacímu ke katodě vyvíjejí energii nepřetržitě. Palivo bývá plynné (vodík, oxid uhelnatý, uhlovodíky), méně často kapalné (alkoholy, elektrolyty rozpuštěné v kapalinách) a velmi vzácně pevné (uhlík). Je oxidováno na anodě, oxidační činidlo (nejčastěji kyslík nebo vzduch) je redukováno na katodě. Důležitá je volba vhodných elektrod, které snižují aktivační energii elektrodových reakcí. Bývají používány uhlíkové, niklové, železné nebo platinové elektrody.

⁶Tento typ uvedla na svět firma Sony, která je také majitelem příslušných patentů a od ostatních výrobců přirozeně vyžaduje patřičné licenční poplatky.

Kapitola 9

Chemická kinetika

Chemická kinetika se v zásadě zabývá dvěma tematickými okruhy. Předmětem jejího zájmu jsou jednak rychlosti chemických reakcí (a jejich závislost na vnějších podmínkách jako jsou teplota, koncentrace reaktantů, druh katalyzátoru atd.), jednak reakční mechanismy (posloupnosti reakčních kroků vedoucích k žádané přeměně).

9.1 Základní pojmy a vztahy

9.1.1 Rychlost chemické reakce

Zabývejme se nejprve pojmem rychlosti reakce. Rychlost určitého procesu se obvykle vyjadřuje změnou veličiny charakteristické pro daný proces, ke které dojde za jednotku času. Rychlost pohybu tak vyjadřujeme změnou polohy bodu (uraženou vzdáleností) např. v kilometrech za hodinu, průtok vody v řece v kubických metrech za sekundu atp. V chemické kinetice se budeme zabývat rychlostmi chemických přeměn. Bude nás zajímat, kolik výchozí látky zbyde nebo kolik produktu vznikne za určitý čas, resp. za jak dlouho zreaguje výchozí látka třeba z osmdesáti procent. Jak tedy definovat rychlost chemické reakce? Nabízí se, že by to mohlo být množství vzniklého produktu za jednotku času nebo přesněji, derivace látkového množství produktu podle času. Taková definice by byla nešikovná, neboť by rychlost závisela na tom, zda reakci provádíme s jedním gramem nebo s tunou výchozí látky, jinými slovy, byla by extenzivní veličinou. Tento nedostatek lze odstranit, vztáhneme-li rychlost například na 1 kilogram nebo 1 mol některé z výchozích látek. Z tradičních důvodů není rychlost reakce definována takto, ale vztahuje se na jednotku objemu.

Dříve než zavedeme formální definici rychlosti reakce, uvažujme následující reakci



Rychlosti úbytku výchozí látky A, r_A , úbytku výchozí látky B, r_B , a přírůstku produktu C, r_C , jsou definovány takto:

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{d\tau} \quad r_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{d\tau} \quad r_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{d\tau}$$

kde n_i je látkové množství složky i , V objem systému a τ je čas.

Zamyslete se nad tím, proč je v prvních dvou vztazích znaménko minus a ve třetím není. Odpověď je jednoduchá. Chceme, aby rychlost byla kladná. U výchozích látek klesají látková množství s časem (derivace podle času jsou záporné), u produktu látkové množství s časem roste (derivace rostoucí funkce je kladná).

Ze stechiometrie reakce (9.1) je zřejmé, že při zreagování určitého počtu molekul (nebo počtu molů) látky A zreaguje dvojnásobný počet molekul B a vznikne trojnásobný počet molekul C. Platí tedy

$$r_B = 2r_A \quad r_C = 3r_A$$

V této kapitole budeme předpokládat, že se objem systému v průběhu reakce nemění. V takových případech zapíšeme rychlost úbytku výchozí složky i ve tvaru

$$r_i = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = -\frac{dc_i}{d\tau}$$

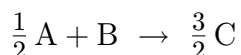
kde $c_i = n_i/V$ je koncentrace látky i . Analogicky pro rychlost přírůstku produktu j platí

$$r_j = \frac{dc_j}{d\tau}$$

Rychlost úbytku nebo přírůstku závisí na zvolené složce. Abychom získali rychlost reakce nezávislou na volbě složky, definujeme **rychlost reakce** r vztahem

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{d\tau}$$

kde ν_i je stechiometrický koeficient (záporný u výchozích látek, kladný u produktů, viz rov. (3.34)). Určitou nevýhodou této definice je, že závisí na zápisu chemické reakce. Například rychlost reakce zapsané takto



je poloviční než rychlost reakce zapsané ve tvaru (9.1). (Jedná se o situaci analogickou se specifikací rovnovážné konstanty reakce; údaj o rychlosti reakce bez jejího stechiometrického zápisu nemá praktický význam). Rychlosti úbytku a rychlosti přírůstku látkových množství jednotlivých reakčních komponent však na zápisu chemické reakce nezávisí.

Z metodických důvodů budeme někdy používat rychlost reakce, častěji však rychlost úbytku nebo přírůstku koncentrace konkrétní látky účastnící se reakce.

9.1.2 Kinetická rovnice, jednoduchá reakce, poločas

Kinetická (nebo též **rychlostní**) **rovnice** vyjadřuje závislost reakční rychlosti na reakčních podmínkách. Obecně platí, že rychlost reakce je funkcí koncentrací všech látek vystupujících v reakci (případně i katalyzátoru) a teploty. Totéž samozřejmě platí pro rychlosti úbytku nebo přírůstku složek. Například pro reakci (9.1) platí

$$r_A = -\frac{dc_A(\tau)}{d\tau} = f(c_A(\tau), c_B(\tau), c_C(\tau), T) \quad (9.2)$$

Reakce, které jsou dány jednou rovnicí (jako např. (9.1)) a jejichž rychlost lze vyjádřit jednou kinetickou rovnicí tvaru (9.2), budeme nazývat **jednoduchými**.

V inženýrské kinetice se rychlostní rovnice vyjadřuje zpravidla ve tvaru

$$r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k(T) c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad (9.3)$$

kde na pravé straně vystupují mocniny koncentrací výchozích látek a tzv. **rychlostní konstanta** k , která v sobě skrývá teplotní závislost reakční rychlosti. Exponenty α , β , ... se nazývají **dílčími řády** reakce vzhledem ke složkám A, B, ... a stanovují se na základě experimentu. Často to jsou (ale zdaleka ne vždy!) celá čísla. Součet těchto exponentů

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

se nazývá **celkový řád reakce**, stručněji jen **řád reakce**.

Uvědomme si, že v kinetické rovnici

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B$$

jsou oba dílčí řády rovny 1, i když se jednička jako mocnina obvykle nepíše. Celkový řád je zde $n = 2$.

Rychlostní konstanta k představuje ve vztahu (9.3) násobný faktor, a tudíž čím je rychlostní konstanta (při stejných koncentracích výchozích složek) větší, tím rychleji reakce probíhá. Její rozměr v jednotkách SI, $(\text{mol m}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}$, plyne z rovnice (9.3). Častěji se však koncentrace uvádějí v jednotkách mol dm^{-3} . Potom má rychlostní konstanta u reakce prvního řádu rozměr s^{-1} , u reakce druhého řádu rozměr $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ atd. Komplikace se složitým rozměrem rychlostní konstanty u reakcí s necelistvými řády lze obejít zavedením bezrozměrných koncentrací (tj. vztažených na standardní jednotkovou koncentraci), potom má rychlostní konstanta pro libovolný řád reakce rozměr čas^{-1} .

Poločas reakce je doba, za kterou klesne koncentrace výchozí látky na polovinu. Budeme jej značit symbolem $\tau_{1/2}$. Je-li výchozích látek více a jsou ve stechiometrickém poměru, nezávisí poločas na volbě výchozí látky. Nejsou-li ve stechiometrickém poměru, pojem poločas se zpravidla vztahuje k látce, která nejdříve zreaguje (k tzv. klíčové složce).

Podobně jako rychlostní konstanta je i poločas reakce mírou její rychlosti. Čím je poločas kratší, tím je reakce rychlejší.

V případech, kdy reagujícími látkami jsou plyny a kdy podmínky reakce (nízký tlak, vysoká teplota) dovolují použít aproximaci ideálního plynu, můžeme zapsat kinetickou rovnici pomocí parciálních tlaků. Ze stavové rovnice ideálního plynu je zřejmé, že za konstantní teploty je parciální tlak přímo úměrný koncentraci

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

Umíte tuto rovnici dokázat? Jestliže ano, pak jistě také dokážete, že vztah (9.3) lze přepsat do tvaru

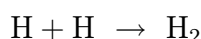
$$-\frac{dp_A}{d\tau} = k_p p_A^\alpha p_B^\beta \dots$$

a také snadno naleznete přepočty mezi k_p a k .

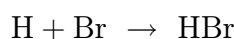
9.1.3 Elementární reakce

Může být něco jednoduššího než jednoduchá reakce? Ano, je to reakce elementární. **Elementární reakce** je taková jednoduchá reakce, kde stechiometrický zápis reakce přesně vystihuje její mechanismus. Jestliže k reakci dojde rozpadem jedné molekuly, nazývá se reakcí **monomolekulární**. Typickými monomolekulárními reakcemi jsou všechny radioaktivní rozpady, dalšími příklady jsou tepelné rozklady mnoha látek, izomerace atd.

Bimolekulární reakce jsou ty, při nichž spolu reagují dvě molekuly (atomy). Mohou to být molekuly (atomy) stejné látky, například



nebo molekuly (atomy) různých látek, například



Většina elementárních reakcí jsou reakce bimolekulární.

Trimolekulární reakce jsou takové, při kterých reagují na stejném místě ve stejném čase tři molekuly. Mohou to být tři molekuly stejné látky, nebo dvě molekuly jedné a jedna molekula druhé látky, nebo nakonec molekuly tří různých látek. Takové reakce jsou velmi vzácné.

U elementárních reakcí jsou dílčí řády rovny stechiometrickým koeficientům. Celkový řád reakce je u elementárních reakcí totožný s tzv. molekularitou. **Molekularita** udává počet molekul, jejichž současná interakce vede k chemické přeměně.

Všechny monomolekulární reakce jsou prvního řádu, bimolekulární druhého a trimolekulární třetího. Obráceně to však neplatí. Reakce prvního řádu není nutně elementární a proto nemusí být monomolekulární, druhého řádu nemusí být bimolekulární atd.

9.1.4 Látková bilance

Uvažujme opět jako příklad reakci (9.1). Předpokládejme dále, že reakce je prvního řádu vůči složce A a druhého vůči složce B. Kinetickou rovnici pak můžeme psát ve tvaru

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B^2 \quad (9.4)$$

Z matematického hlediska je to obyčejná diferenciální rovnice prvního řádu. Nezávisle proměnnou je čas. Závisle proměnné (neznámé funkce času) jsou ale dvě: $c_A(\tau)$ a $c_B(\tau)$. Jedna diferenciální rovnice pro dvě neznámé však neposkytuje jednoznačné řešení. Pro vyjádření koncentrací c_A a c_B pomocí jediné proměnné proto použijeme látkovou bilanci uvedenou v tabulce

látko	počátek ($\tau = 0$)	čas τ
A	$c_A = c_{A0}$	$c_{A0} - x(\tau)$
B	$c_B = c_{B0}$	$c_{B0} - 2x(\tau)$
C	0	$3x(\tau)$

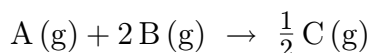
Tabulka vyžaduje krátký komentář. Dolním indexem nula budeme značit počáteční koncentrace; například c_{A0} je koncentrace látky A v okamžiku, kdy začne probíhat reakce. Veličina x je obdobou rozsahu reakce ξ , zavedeného v kapitole o chemické rovnováze. Liší se od něho tím, že zreagované látkové množství je vztaženo na jednotku objemu a má tudíž rozměr koncentrace, a tím, že x je množství přeměněné v jednotce objemu za určitý čas τ , nikoliv při dosažení rovnováhy.

Z tabulky plyne $c_A = c_{A0} - x$ a $c_B = c_{B0} - 2x$. Odtud dostaneme $dc_A/d\tau = -dx/d\tau$. Dosadíme tyto vztahy do (9.4) a dostaneme

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - x)(c_{B0} - 2x)^2$$

Máme jedinou závisle proměnnou x místo dvou (c_A a c_B) a rovnice se dá jednoznačně řešit.

Jsou-li reagující látky ideálními plyny, můžeme stejnou bilanci provádět v parciálních tlacích. To má výhodu v případech, kdy reakce probíhá za konstantního objemu a mění se tlak. Průběh reakce lze pak sledovat pomocí změny tlaku reagující směsi s časem. Reakce (9.1) není vhodným příkladem pro demonstraci tohoto postupu, protože v jejím průběhu se nemění celkové látkové množství a tedy ani tlak. Zvolme proto jako příklad jinou reakci



kde symbolem (g) jsme vyznačili, že látky účastníci se reakce jsou v plynném stavu. Při reakci klesá celkové látkové množství (zreaguje-li 1 mol látky A a 2 moly látky B, vznikne 1/2 molu látky C). Při konstantním objemu a konstantní teplotě plyne ze stavové rovnice, že klesá i celkový tlak. Balance v parciálních tlacích reagujících látek je provedena v tabulce

látka	počátek	čas τ
A	p_{A0}	$p_{A0} - x$
B	p_{B0}	$p_{B0} - 2x$
C	0	$x/2$

Je potřeba si uvědomit, že parametr x v této tabulce tentokrát představuje úbytek parciálního tlaku výchozí složky A v určitém okamžiku reakce. Je tedy funkcí času, což pro zestručnění zápisu není v tabulce uváděno. Celkový tlak v čase τ je podle Daltonova zákona roven

$$p = p_A + p_B + p_C = p_{A0} + p_{B0} - \frac{5}{2}x \quad \implies \quad x = \frac{2}{5}(p_{A0} + p_{B0} - p)$$

Parciální tlaky reagujících látek nyní můžeme vyjádřit pomocí celkového tlaku a počátečních tlaků výchozích látek:

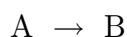
$$p_A = p_{A0} - \frac{2}{5}(p_{A0} + p_{B0} - p) \quad p_B = p_{B0} - \frac{4}{5}(p_{A0} + p_{B0} - p) \quad p_C = \frac{1}{5}(p_{A0} + p_{B0} - p)$$

9.2 Jednoduché reakce

V tomto oddíle se budeme zabývat reakcemi, jejichž kinetické rovnice mají tvar (9.3). Budeme uvažovat jedinou reakci a pro jednoduchost budeme předpokládat, že na počátku reakce jsou jen výchozí látky a že reakce probíhá úplně, tj. v rovnováze jsou prakticky přítomny pouze produkty reakce.

9.2.1 Reakce prvního řádu

Pod pojmem reakce prvního řádu zpravidla rozumíme chemické reakce s jednou výchozí látkou



V praxi je reakcí, které se chovají podle modelu reakce prvního řádu, celá řada. Různé rozklady (např. oxidu dusičitého na oxid dusnatý a kyslík), izomerace (např. butanu na izobutan), radioaktivní rozpady. Je proto užitečné vědět, jak se mění koncentrace výchozích látek nebo produktů v závislosti na čase. Pro reakce tohoto typu má kinetická rovnice tvar

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A \quad (9.5)$$

který říká, že rychlost reakce je přímo úměrná koncentraci výchozí látky. Tato rychlost je velká na začátku reakce, kdy je výchozí látky velké množství. S časem klesá, jak výchozí látky ubývá. Obvykle nás ale nezajímá okamžitá rychlost reakce, ale doba, za kterou je dosaženo požadované přeměny. Tento čas získáme řešením dané kinetické rovnice po separaci proměnných. Proměnné separujeme takto

$$-\frac{dc_A}{c_A} = k d\tau$$

a integrujeme v mezích s počáteční podmínkou $c_A(\tau = 0) = c_{A0}$. Pro **integrovaný tvar kinetické rovnice** tak dostáváme vztah

$$-\ln c_A + \ln c_{A0} = k\tau \quad (9.6)$$

a odtud po malé úpravě získáme explicitní výraz popisující pokles koncentrace výchozí látky v závislosti na čase

$$c_A(\tau) = c_{A0} \exp(-k\tau) \quad (9.7)$$

Z rovnice (9.7) je zřejmé, že u reakce prvního řádu klesá koncentrace výchozí látky s časem exponenciálně.

Výraz (9.6) využijeme k získání vztahu pro poločas reakce. Dosadíme $c_A = c_{A0}/2$ a po jednoduché úpravě dojdeme ke vzorci

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (9.8)$$

Ten říká, že u reakcí prvního řádu nezávisí poločas na počáteční koncentraci, ale jen na hodnotě rychlostní konstanty. Čím je tato vyšší, tím je poločas kratší.

Jak již bylo uvedeno, jsou radioaktivní rozpady speciálními případy reakcí prvního řádu. Nejsou to v pravém smyslu chemické reakce, neboť k přeměnám dochází v jádrech atomů. Jinak ale pro ně platí stejné vztahy jako pro chemické reakce prvního řádu.

Shrňme si charakteristické znaky reakcí prvního řádu: poločas reakce je nezávislý na počáteční koncentraci, logaritmus koncentrace výchozí látky klesá lineárně s časem.

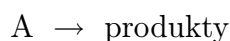
9.2.2 Reakce druhého řádu

Budeme se zabývat dvěma případy:

1. Výchozí složka je jedna.
2. Výchozí složky jsou dvě, přičemž oba dílčí řády reakce jsou rovny jedné.

Jedna výchozí složka

Uvažujeme chemickou reakci



Kinetická rovnice je

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^2 \quad (9.9)$$

Integrovaný tvar dostaneme řešením této diferenciální rovnice (nebo prostým dosazením $n = 2$ do obecného vztahu (9.14) pro reakci n -tého řádu, který bude uveden dále):

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A0}} + k\tau \quad (9.10)$$

Pro poločas reakce druhého řádu pak platí

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_{A0}}$$

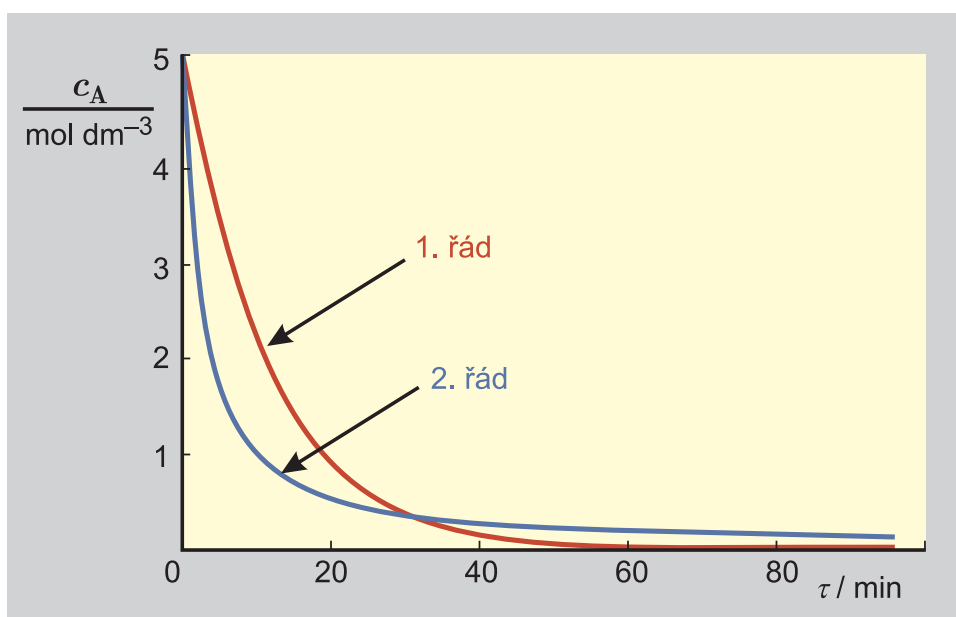
V tomto případě, stejně jako ve všech případech kromě reakcí prvního řádu, závisí poločas nejen na hodnotě rychlostní konstanty, ale také na počáteční koncentraci.

Porovnejme pro zajímavost časový průběh koncentrace výchozí látky A pro reakci prvního a druhého řádu. Uvažujme stejnou počáteční koncentraci $c_{A0} = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ a hodnotu rychlostní konstanty $k = 0,0845 \text{ min}^{-1}$ pro reakci prvního řádu, resp. $k = 0,0845 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ pro reakci druhého řádu. Výsledky dosazení do vztahů (9.7) a (9.10) jsou prezentovány na obr. 9.1. Z obrázku je patrné, že při vyšších koncentracích ubývá výchozí látka u reakcí druhého řádu významně rychleji než u reakcí prvního řádu, ale pro vysoký stupeň přeměny výchozí látky je naopak potřebný delší reakční čas u reakce druhého řádu.

Dvě výchozí složky

Budeme uvažovat chemickou reakci





Obr. 9.1: Porovnání časové změny koncentrace výchozí látky pro reakci prvního a druhého řádu

Kinetická rovnice má tvar

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B \quad (9.12)$$

Jestliže jsou výchozí látky ve stechiometrickém poměru, tj. platí-li $c_{B0} = c_{A0}$, pak také platí $c_B = c_A$ a kinetická rovnice přejde na tvar (9.9).

Nejsou-li A a B ve stechiometrickém poměru, přepíšeme (9.12) na

$$\frac{dx}{d\tau} = k(c_{A0} - x)(c_{B0} - x)$$

a výsledkem integrace (metodou rozkladu na parciální zlomky) je vztah

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}(c_{B0} - x)}{c_{B0}(c_{A0} - x)} = k\tau$$

Reakce pseudoprvního řádu

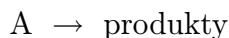
Vraťme se k reakci (9.11). Někdy bývá některá z výchozích látek, dejme tomu látka B, na začátku reakce ve velkém přebytku ($c_{B0} \gg c_{A0}$). V čase τ bude koncentrace látky A rovna $c_A = c_{A0} - x$, kdežto koncentrace látky B zůstane prakticky nezměněna, $c_B = c_{B0} - x \approx c_{B0}$. Kinetická rovnice (9.12) se zjednoduší na

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A c_B = k' c_A$$

kde $k' = k c_{B0}$. Formálně jsme dostali stejnou kinetickou rovnici jako v případě reakce prvního řádu, viz (9.5). Proto se reakcím s přebytkem jedné výchozí složky říká reakce pseudoprvního řádu. Často, ale nesprávně, se nazývají pseudomonomolekulárními reakcemi (monomolekulární reakce – viz 9.1.3).

9.2.3 Reakce n -tého řádu s jednou výchozí látkou

Mějme reakci typu



jejíž kinetická rovnice je

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A^n \quad (9.13)$$

a počáteční koncentrace látky A je c_{A0} .

Z matematického hlediska je rovnice (9.13) obyčejnou diferenciální rovnicí prvního řádu. Řeší se, jako všechny rovnice jednoduchých reakcí, metodou separace proměnných. Proměnné separujeme takto

$$-\frac{dc_A}{c_A^n} = k d\tau$$

Rovnici integrujeme v mezích respektujících počáteční podmínku $c_A(\tau = 0) = c_{A0}$

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = k \int_0^\tau d\tau$$

Pro $n \neq 1$ dostaneme po integraci a úpravě (zkuste sami) **integrovaný tvar kinetické rovnice**

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} = \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} + (n-1)k\tau \quad (9.14)$$

zatímco pro $n = 1$ integrací dostanu známý vztah (9.6).

Snadno odvodíme vztah pro poločas reakce (viz 9.1.2), uvědomíme-li si, že pro $\tau = \tau_{1/2}$ je $c_A = \frac{1}{2} c_{A0}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} c_{A0}^{1-n} = k' c_{A0}^{1-n} \quad (9.15)$$

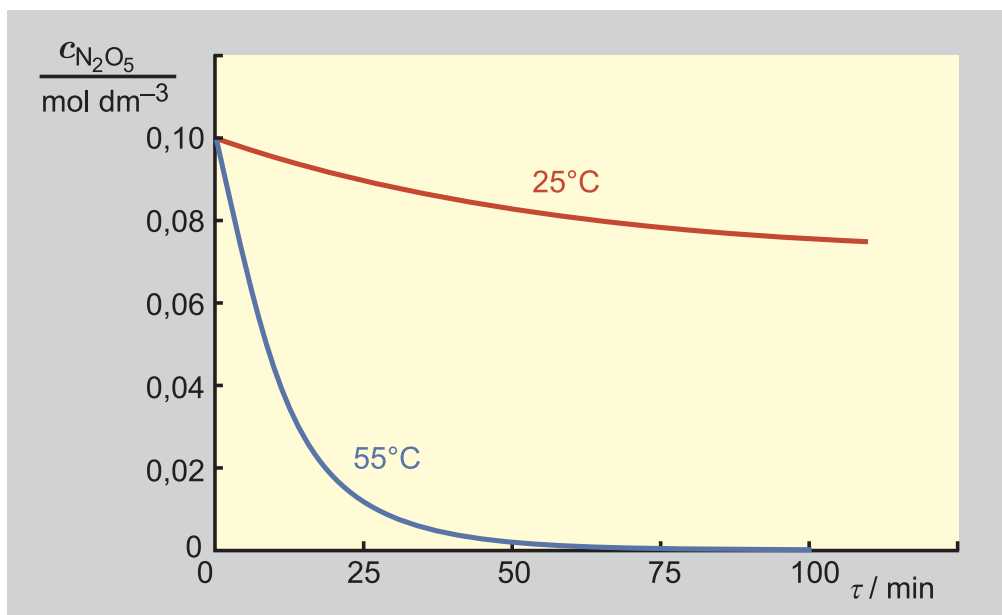
9.3 Závislost rychlosti reakce na teplotě

Jak je vyznačeno v kinetické rovnici (9.2), rychlost reakce je funkcí teploty. Arrhenius navrhl pro vystižení této závislosti vztah

$$k = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right) \quad (9.16)$$

který se podle svého autora nazývá **Arrheniovou rovnicí**. V tomto vztahu představuje E^* tzv. **aktivační energii** a parametr A se nazývá **předexponenciální faktor**, někdy také faktor frekvenční.

Teplota má na rychlost reakce zásadní vliv. Vztah (9.16) indikuje, že reakce s velkou aktivační energií jsou velmi citlivé na změny teploty, naopak reakce s malou aktivační energií jsou teplotně relativně necitlivé. Z obr. 9.2, který ilustruje průběh reakce rozkladu oxidu dusičného při dvou různých teplotách, je patrné, že vhodná volba reakční teploty může významně snížit dobu potřebnou ke zreagování výchozí látky. U elementárních reakcí je hodnota aktivační energie vždy kladná. Lze si ji představit jako energii,



Obr. 9.2: Porovnání rychlosti úbytku výchozí látky při dvou různých teplotách

kteřou je nutné dodat reagujícím molekulám ke vzbuzení valenčních elektronů. Význam aktivační energie z pohledu energetického stavu reagujících látek je schematicky znázorněn na obr. 9.3.

Reakční koordináta reprezentuje cestu přibližování a oddalování reagujících molekul. Tzv. **aktivovaný komplex** znázorněný v maximu energie reagujícího systému si můžeme představit jako nestabilní meziprodukt, vznikající při přeměně výchozích látek na produkty.

Protože vždy $E^* > 0$, plyne z Arrheniovy rovnice, že rychlostní konstanta roste s teplotou. Chemici v praxi používali jako hrubý odhad poučku, že při zvýšení teploty o 10 °C se reakční rychlost zdvojnásobí. Zkuste si spočítat, jakou hodnotu musí mít aktivační energie reakce, aby toto pravidlo platilo přesně při vzrůstu teploty reakce z 20 na 30 °C!

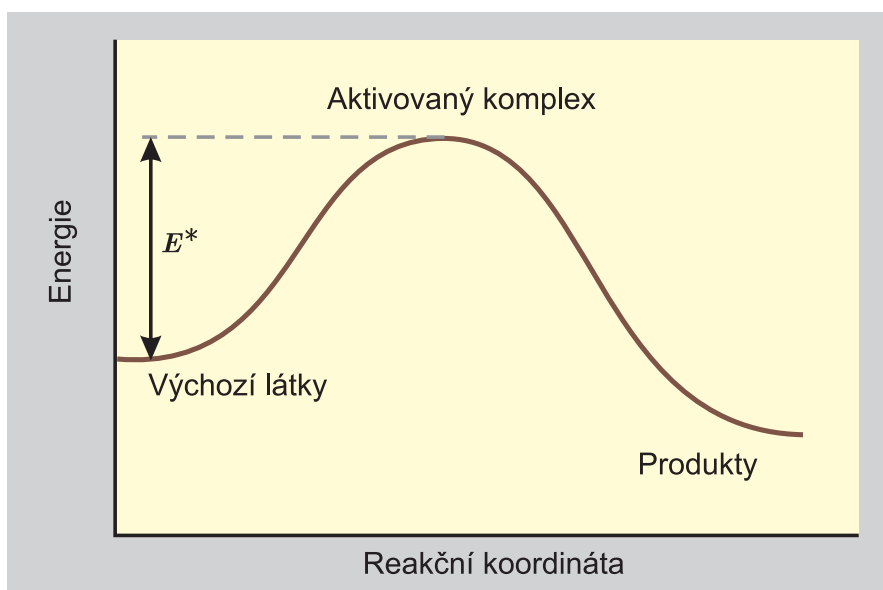
Uvědomme si zásadní rozdíl mezi rychlostní konstantou a rovnovážnou konstantou reakce. Rovnovážná konstanta poskytuje informace o složení rovnovážné směsi, nikoliv o rychlosti reakce. S teplotou buď roste (u endotermických reakcí), nebo klesá (u exotermických reakcí).

Kvantitativní vliv teploty na rychlostní konstantu je demonstrován v tab. 9.1, kde jsou uvedeny experimentálně stanovené hodnoty rychlostních konstant reakce rozkladu oxidu dusičného (reakce prvního řádu) a odpovídajících hodnot poločasů této reakce pro několik různých teplot.

Hodnotu aktivační energie dané reakce můžeme z těchto údajů určit např. pomocí zlogaritmovaného vztahu (9.16), když využijeme libovolné dva páry experimentálních dat:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E^*}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Přesněji (zahrnutím všech experimentálních bodů) lze určit hodnotu aktivační ener-



Obr. 9.3: Schematické znázornění energetického průběhu reakce

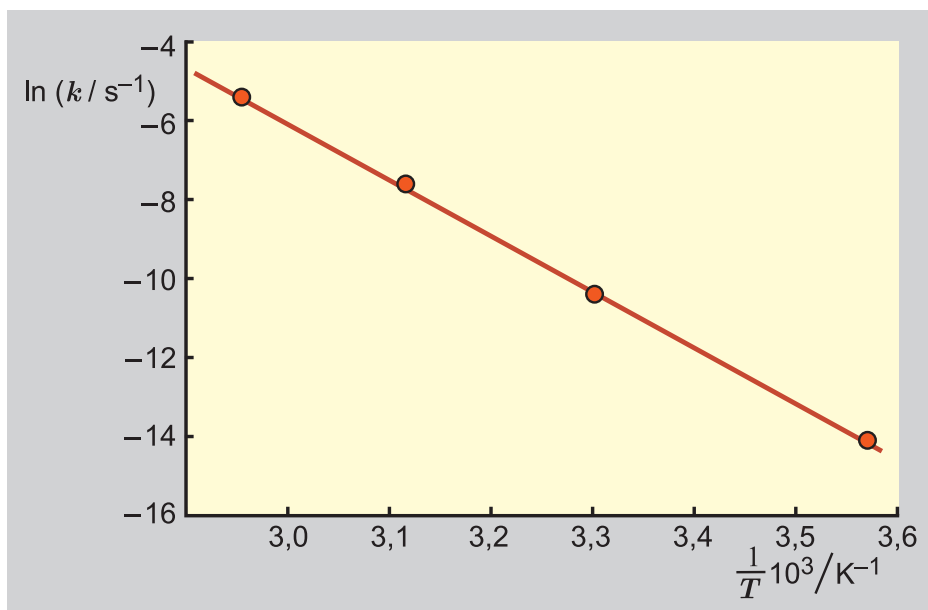
Tabulka 9.1: Závislost poločasu rozkladu oxidu dusičného na teplotě

$t / ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5 / \text{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$
0	0,0787	10,9 dne
25	3,14	6,14 hodiny
45	49,8	25,2 minuty
65	487,0	2,49 minuty

gie a předexponenciálního faktoru A metodou nejmenších čtverců, kde lze s výhodou využít skutečnosti, že závislost $\ln k$ na reciproké hodnotě absolutní teploty je lineární. Tímto způsobem byla pro danou reakci stanovena hodnota aktivační energie $E^* = 99\,800 \text{ J mol}^{-1}$ a předexponenciálního faktoru $A = 4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ – viz grafická interpretace výsledku na obr. 9.4. Na rozdíl od chemických reakcí jsou rychlostní konstanty radioaktivních rozpadů na teplotě nezávislé (jaká jim tedy přísluší hodnota aktivační energie?).

9.4 Měření a vyhodnocování dat v chemické kinetice

Bezprostřední postup, jak získat informace o časovém průběhu reakce, spočívá v odebrání vzorku ve zvolených intervalech a v jeho analýze. Vhodnějšími experimentálními technikami jsou tzv. metody *in situ*, latinsky přibližně „na původním místě“. Vzorek se zde neodebírání, ale měří se vhodná veličina přímo v reagující soustavě. O jedné takové metodě jsme již psali v odd. 9.1.4. Je to měření tlaku v uzavřené nádobě, v níž



Obr. 9.4: Závislost logaritmu rychlostní konstanty rozkladu oxidu dusičného na reciproké hodnotě absolutní teploty

dochází k reakci. Tato metoda je však použitelná jen tehdy, jsou-li reagující látky plyny, jejichž celkové látkové množství se v průběhu reakce mění. Vedle tabulky hodnot čas–koncentrace, ať již získané klasicky nebo některou z metod in situ, můžeme při vhodném reakčním uspořádání měřit přímo rychlost reakce. Tato data využívá tzv. diferenciální metoda určování řádu reakce (viz 9.4.3).

9.4.1 Integrální metoda určování řádu reakce

Pro jednoduchost uvažujme reakci s jednou výchozí složkou. Mějme k dispozici tabulku hodnot $c_A = c_A(\tau)$. Tradiční použití této metody spočívá v hledání řádu reakce zkusmo. Zkusíme, není-li to reakce prvního řádu. Z rovnice (9.7) vyjádříme explicitně rychlostní konstantu

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_{A0}}{c_A}$$

a pro každý bod tabulky vypočteme hodnotu k . Jestliže hodnoty rychlostní konstanty kolísají kolem nějaké střední hodnoty, uhodli jsme. Je to reakce prvního řádu; zároveň jsme určili hodnotu rychlostní konstanty. Modernější realizace metody vychází z obecného vztahu (9.14). Metodou nejmenších čtverců vypočteme n a k . Výhodou je, že dostaneme bez jakéhokoliv zkoušení i necelistvé n . Nevýhodou je nutnost použití počítače, protože musíme řešit soustavu dvou nelineárních rovnic. Při současné dostupnosti výpočetní techniky to není nevýhoda tak velká.

9.4.2 Metoda poločasů

Pro jednoduchost ukážeme princip metody opět na příkladu reakce s jednou výchozí látkou. Metoda předpokládá, že bylo provedeno několik sad měření (nejméně dvě) zá-

vislosti koncentrace výchozí látky na čase pro různé hodnoty počáteční koncentrace c_{A0} . Z těchto měření byly vypočteny poločasy reakce $\tau_{1/2}$ v závislosti na počáteční koncentraci. Naším vstupem je tedy tabulka hodnot c_{A0} , $\tau_{1/2}$.

Předpokládejme nejprve, že tabulka má jen dva řádky. V prvním je $c_{A0,1}$ a $\tau_{1/2,1}$ a ve druhém $c_{A0,2}$ a $\tau_{1/2,2}$. Použijeme vztah (9.15) pro poločas reakce n -tého řádu, do kterého dosadíme hodnoty v prvním a druhém řádku tabulky. Dostaneme soustavu dvou rovnic

$$\tau_{1/2,1} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} c_{A0,1}^{1-n} \quad (9.17)$$

$$\tau_{1/2,2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} c_{A0,2}^{1-n} \quad (9.18)$$

pro dvě neznámé n a k . Nejpohodlněji se soustava řeší tak, že se obě rovnice podělí, jejich podíl zlogaritmuje a osamostatní se n ; i když (9.17) a (9.18) nejsou definované pro $n = 1$, lze ukázat, že výsledný vztah

$$n = 1 - \frac{\ln(\tau_{1/2,1}/\tau_{1/2,2})}{\ln(c_{A0,1}/c_{A0,2})}$$

platí pro všechna n . Potom se vypočte k například z první rovnice; pokud vyšlo $n = 1$, musíme místo ní použít rov. (9.8).

Je-li k dispozici více experimentálních údajů o poločasu reakce v závislosti na počáteční koncentraci, je vhodné použít vztah (9.15) v logaritmickém tvaru

$$\ln \tau_{1/2} = \ln k' + (1 - n) \ln c_{A0} \quad (9.19)$$

a určit řád reakce n a konstantu k' a tím i rychlostní konstantu k metodou nejmenších čtverců.

9.4.3 Diferenciální metoda

Diferenciální metoda využívá údajů o rychlosti reakce v závislosti na koncentraci výchozí látky (předpokládáme, že je jen jedna). K určení řádu reakce, stejně jako u metody poločasů, nám stačí jedna dvojice údajů: rychlost r_1 při koncentraci c_{A1} a rychlost r_2 při koncentraci c_{A2} . Dosadíme je do kinetické rovnice (9.13) pro reakci n -tého řádu a dostaneme soustavu dvou rovnic pro dvě neznámé n a k

$$r_1 = k c_{A1}^n \quad r_2 = k c_{A2}^n \quad (9.20)$$

Podělíme je, zlogaritmuje a osamostatníme n (provedte). Dostaneme

$$n = \frac{\ln(r_1/r_2)}{\ln(c_{A1}/c_{A2})}$$

Rychlostní konstantu určíme např. z první rovnice:

$$k = r_1 / c_{A1}^n$$

Přesněji lze stanovit kinetické parametry z více experimentálních údajů o rychlosti reakce v závislosti na koncentraci. V tomto případě pak aplikujeme metodu nejmenších čtverců na zlogaritmovaný tvar rovnice (9.20),

$$\ln r = \ln k + n \ln c_A \quad (9.21)$$

9.4.4 Izolační metoda

Tato metoda se liší od třech předcházejících. Nejde o postup výpočtu řádu reakce, ale o metodu vedení experimentu k jeho určení. Máme několik výchozích látek a cílem je určit dílčí řády reakce. Princip předvedeme na reakci se třemi výchozími složkami



které odpovídá kinetická rovnice

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \quad (9.22)$$

Chceme určit exponenty α , β a γ . Zvolíme počáteční koncentrace takové, že látky B a C budou ve velkém přebytku. Jejich koncentrace se budou v průběhu reakce měnit jen velmi málo, takže je můžeme bez velké chyby aproximovat počátečními koncentracemi $c_B \approx c_{B0}$, $c_C \approx c_{C0}$ (stejnou aproximaci jsme již zmiňovali v odd. 9.2.2 u reakcí pseudoprvního řádu). Rovnice (9.22) se zjednoduší na

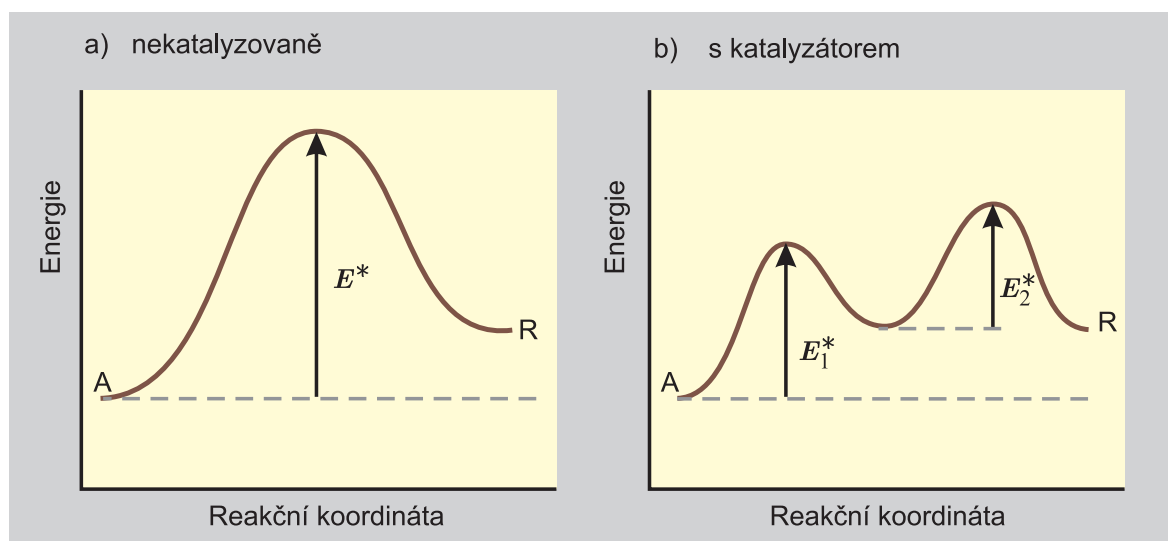
$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k' c_A^\alpha$$

kde $k' = k c_{B0} c_{C0}$. S takto zvoleným počátečním složením provedeme kinetický experiment. K určení dílčího řádu α použijeme některou z výše popsanych metod. Pak provedeme kinetický experiment s přebytkem látek A a C a určíme β . Nakonec při experimentu zvolíme přebytek A a B a určíme γ .

9.5 Katalýza

Jeden ze zakladatelů fyzikální chemie, Wilhelm Ostwald, definoval katalyzátor jako látku, která mění rychlost chemické reakce, aniž se sama objevuje v jejím sumárním zápisu. Katalyzátor mění rychlost reakce, ale nemění polohu chemické rovnováhy. Lze tedy konstatovat, že urychluje stejně přímou i zpětnou reakci. Moderní chemický průmysl je prakticky založen na katalytických procesech. Více než polovina základních průmyslových procesů je katalytická, nově budované procesy jsou katalytické z více než 90%.

Co je příčinou katalytického efektu? Vraťme se k aktivační energii reakce. Pokud má reakce vysokou aktivační energii, je pouze malá část molekul reakční směsi energeticky natolik bohatá, aby byla schopna chemické přeměny. Schematicky je tato situace naznačena na obr. 9.5a, kde je znázorněn energetický stav reagujícího systému $A \rightarrow R$ v průběhu nekatalyzované reakce. Funkce katalyzátoru spočívá v podstatě v tom, že výsledné přeměny se dosahuje jiným, energeticky méně náročným mechanismem než u původní nekatalyzované reakce. Tuto situaci si lze představit tak, že katalyzátor K tvoří meziprodukt AK s výchozí reakční složkou A , tj. probíhá reakce $A + K \rightarrow AK$. Další reakce tohoto meziproduktu vede na regeneraci katalyzátoru K a vznik produktu R , tj. $AK \rightarrow K + R$. Oba tyto kroky přitom mají nižší hodnotu aktivační energie než původní nekatalyzovaná reakce. Tato nová situace je znázorněna na obr. 9.5b.



Obr. 9.5: Schematické znázornění katalytického efektu

Pro názornou představu o efektivnosti snížení hodnoty aktivační energie účinkem katalýzy si uvedeme následující příklad. Rozklad peroxidu vodíku v nepřítomnosti katalyzátoru má aktivační energii 76 kJ mol^{-1} a probíhá za pokojové teploty velmi pomalu. Při přidání malého množství jodidu se stechiometrický průběh reakce nezmění, ale zdánlivá aktivační energie se sníží na hodnotu 57 kJ mol^{-1} . Tudíž při pokojové teplotě, kdy hodnota součinu $RT = 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, je poměr rychlostních konstant katalyzované a nekatalyzované reakce

$$k'(\text{katal.})/k(\text{nekatal.}) = 2000$$

Snížení aktivační energie reakce vede v daném případě k urychlení reakce o tři řády.

Katalýza se zpravidla dělí na homogenní, heterogenní a enzymovou. Při **homogenní katalýze** jsou všechny látky účastníci se reakce ve stejné fázi, zpravidla v plynné nebo v kapalně. Při **heterogenní katalýze** jsou výchozí látky a produkty zpravidla v plynném nebo kapalném stavu, kdežto katalyzátor v pevném stavu. **Enzymová katalýza**, jak napovídá název, se uplatňuje při biochemických reakcích.

Seznam symbolů a zkratek

Latinka

a	aktivita
A	plocha
$a, A, b, B, \dots$	konstanty
c	(látková) koncentrace
C	tepelná kapacita; počet vazných podmínek
d	diferenciál; totální (úplný) diferenciál
d	neúplný diferenciál
e	Eulerovo číslo (základ přirozených logaritmů), $e = 2,718\,2818\dots$
e	elementární náboj, $e = 1,602\,1765 \cdot 10^{-19}\,\text{C}$
e^-	elektron
E	energie
$\exp$	exponenciála, $\exp(x) = e^x$
f	počet fází v soustavě
F	Helmholtzova energie; síla
$\boldsymbol{F}$	Faradayova konstanta, $\boldsymbol{F} = 96\,485,341\,\text{C mol}^{-1}$
G	Gibbsova energie
(g)	plynné skupenství
H	entalpie
i	označení i -té látky nebo složky směsi
I	elektrický proud
k	počet látek (složek soustavy)
K	rovnovážná konstanta
K_v	rovnovážná konstanta disociace vody
(l)	kapalné skupenství
L	délka
$\ln$	přirozený logaritmus, $\ln x = \log_e x$
$\log$	dekadický logaritmus, $\log x = \log_{10} x$
m	hmotnost
$\underline{m}$	molalita
M	molární hmotnost
n	látkové množství

N_A	Avogadrova konstanta, $N_A = 6,022\,142 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
p	tlak
q	elektrický náboj
Q	teplo vyměněné mezi systémem a okolím
R	univerzální plynová konstanta, $R = 8,314\,472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
(s)	pevné skupenství
S	entropie
t	teplota ve stupních Celsia
T	absolutní teplota
T_B	Boyleova teplota
T_{inv}	inverzní teplota
U	vnitřní energie
v	počet stupňů volnosti
V	objem systému
w	hmotnostní zlomek
W	práce vyměněná mezi systémem a okolím
x	molární zlomek
Y	libovolná extenzivní veličina
y	molární zlomek (v plynné fázi)
z	kompresibilitní faktor; mocenství nebo nábojové číslo
Z	globální molární zlomek

Řecká abeceda

α	alfa	stupeň přeměny
α_p		koeficient izobarické roztažnosti
β_V	béta	koeficient izochorické rozpínavosti
γ	gamma	aktivitní koeficient
Δ	velké delta	rozdíl: $\Delta Y = Y_2 - Y_1 = Y(\text{konečný stav}) - Y(\text{počáteční stav})$
η	éta	účinnost
κ	kappa	Poissonova konstanta
κ_T		koeficient izotermické stlačitelnosti
μ	mý	chemický potenciál
ν	ný	stechiometrický koeficient
ξ	ksí	rozsah reakce
π	pí	Ludolfovo číslo, $\pi = 3,141\,592\,65 \dots$
ρ	ró	měrná hustota ($\rho = m/V$)
ρ_m		hustota látkového množství, $\rho_m = n/V = c$
τ	tau	čas
ϕ	fi	relativní vlhkost; objemový zlomek

Horní indexy

- [c] standardní stav nekonečného zředění vzhledem k ideálnímu roztoku o koncentraci c^{st}
- E dodatková veličina
- (g) plynné skupenství
- (i) označení i -té fáze
- (l) kapalné skupenství
- [$\underline{m}$] standardní stav nekonečného zředění vzhledem k ideálnímu roztoku o molalitě $\underline{m}^{\text{st}}$
- M směšovací veličina
- s nasycená pára
- (s) pevné skupenství
- st standardní (např. tlak, koncentrace)
- [x] standardní stav nekonečného zředění vzhledem k molárnímu zlomku $x^{\text{st}} = 1$
- ° standardní stav čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy a tlaku p^{st}
- standardní stav čistá složka v daném skupenství za teploty a tlaku soustavy
- ° obecný standardní stav (dosadí se vhodný podle látky a podmínek)
- * směs ideálních plynů
- * aktivační (energie)
- ∞ nekonečné zředění

Dolní indexy

- 0 počáteční (na začátku reakce)
- B Boyle (T_{B} = Boyleova teplota)
- c kritický bod
- i označení i -té látky nebo složky směsi
- inv inverzní (T_{inv} = inverzní teplota)
- m molární veličina; ρ_{m} = hustota látkového množství
- NBT normální bod tání
- NBV normální bod varu
- p koeficient či parciální derivace za konstantního tlaku
- r redukovaná veličina (dělená kritickou veličinou)
- rovn rovnováha
- sp měrná (specifická) veličina (na jednotku hmotnosti)
- T koeficient či parciální derivace za konstantní teploty
- tr trojný bod
- v voda (K_{v} = iontový součin vody)
- V koeficient či parciální derivace za konstantního objemu
- $\Delta_{\text{fáz}}$ změna veličiny při fázovém přechodu
- Δ_{r} reakční (změna veličiny při reakci)
- Δ_{rozp} rozpouštěcí (změna veličiny při rozpouštění)

Δ_{sl}	slučovací (změna veličiny při slučování z prvků)
Δ_{spal}	spalný (změna veličiny při spalování)
Δ_{subl}	sublimační (změna veličiny při sublimaci)
$\Delta_{\text{tání}}$	tání (změna veličiny při tání)
$\Delta_{\text{výp}}$	výparný (změna veličiny při vypařování)

Ostatní symboly

∂	operátor parciální derivace
Σ	součet (sumace)
Π	součin (produkt)
$\int$	integrál
$\implies$	z toho plyne
$\rightarrow$	chemická reakce
$X \rightarrow 0$	vztah platí přesně pro X limitně se blížící nule
$\leftarrow$	zpětná reakce
$\rightleftharpoons$	obousměrná reakce
$\doteq$	přibližně (po zaokrouhlení)
$\approx$	zhruba (aproximace)
$\langle a, b \rangle, \langle 1; 2 \rangle$	uzavřený interval
$(a, b), (1; 2)$	otevřený interval
$\in$	je prvkem
$\underline{m}$	molalita
$\bar{Y}$	parciální molární veličina
$\bar{x}, \bar{\bar{x}}$	konjugované kapalné fáze

Galvanické články

$\ominus$	záporná elektroda
$\oplus$	kladná elektroda
	fázové rozhraní
$\vdots$	kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka)
	solný můstek
$\ddot{::}$	polopropustná membrána

Rejstřík

akceptor 176
aktivita 96–97
— ideální plyné složky 97, 153
—, přehled 99, 153
akumulátor 188
— Edisonův 188
— lithium-iontový 189
— lithium-polymerový 189
alotropie 111
Amagat E. H. 31
ampér 16
analýza
— termická 142
anoda 177, 181
Antoine C. 109
Arrhenius S. 199
atmosféra
— (jednotka) 18
Avogadro A. 16, 25
azeotrop 122
— heterogenní 133–134

bar 18
balance
— látková 145, 194
binár 19, 113–135
binodála 130, 137
bod
— azeotropický 122
— eutektický 141
— kritický 36, 138
— — rozpouštěcí 130
— rosný 21, 114, 132–134
— tání 106
— trojný 105, 111
— — vody 16, 106
— varu
— — normální 105
— — směsi 113

Boyle R. 24–26

Carnot S. 61, 63
Celsius A. 16
Clapeyron B. 25, 106
Clausius R. 63, 64, 108
coulometr 178
coulometrie 179
cyklus Carnotův 61–63

čas 16
čerpadlo tepelné 63
článek
— Daniellův 182
— elektrolytický 177
— galvanický 177
— Leclanchéův suchý 188
— lithiový 188
— palivový 189
— primární 187
— sekundární 188

Dalton J. 31
Daniell J. F. 182
Davy H. 180
Debye P. 82
děj 14
— adiabatický 56
— — vratný 47
— endotermický 12
— exotermický 12
— kruhový (cyklický) 15
— nevratný (nerovnovážný) 15, 79
— vratný (rovnovážný) 15
— za konstantní veličiny 15
délka 16
destilace 122, 134
— s vodní parou 135
diagram fázový 105–106, 113–144

- dvousložkového systému
- — kapalina–kapalina 128–130
- — kapalina–kapalina–pára 133
- — kapalina–pára 115, 116, 121, 123
- — kapalina–tuhá fáze 141, 144
- jednosložkového systému 24, 105–106, 112
- síry 112
- tříložkového systému (trojúhelníkový) 136–139
- vody 106
- diferenciál
 - neúplný 39
 - úplný (totální, exaktní) 39
- disociace 167–171
- donor 176
- ebuliometr 109
- ebulioskopie 124
- Edison T. A. 188
- efekt
 - Peltiérův 88
 - vysolovací a vsolovací 127
- elektroda 177, 181
 - kalomelová 184
 - referenční 183
 - vodíková 183
 - — standardní 184
- elektroflotace 179
- elektrolyt 166, 176
 - silný 166
 - slabý 166, 167
- elektrolýza 177–179
- energie 18
 - aktivizační 199
 - Gibbsova 66
 - —, podmínka rovnováhy 80
 - — reakční 149–150
 - — směšovací 78
 - — standardní reakční 151
 - — standardní slučovací 156
 - —, závislost na p 75
 - —, změna při fázovém přechodu 76
 - Helmholtzova 66
 - — směšovací 78
 - —, závislost na V 75
 - vnitřní 41
 - — standardní reakční 51
 - —, závislost na T , V 73
 - —, změna při fázovém přechodu 76
 - volná *viz* energie Helmholtzova
- entalpie 43
 - dodatková 87
 - molární 43
 - standardní
 - — reakční 50
 - — slučovací 51
 - — spalná 52
 - sublimační 110
 - tání 110
 - volná *viz* energie Gibbsova
 - výparná 108–109
 - , závislost na T , p 74
 - , změna při fázovém přechodu 76
- entropie 64–65
 - absolutní 81
 - ideálního plynu 72, 73
 - směšovací 78
 - van der Waalsova plynu 72
 - , závislost na T , V , p 71–73
 - , změna při fázovém přechodu 76
- Euler L. 91
- eutektikum 141
- expanze adiabatická
 - vratná 47
- extrakce 135
- Fahrenheit D. G.** 16
- faktor
 - kompresibilitní 33
 - předexponenciální (frekvenční) 199
- Faraday M. 175, 177
- fáze 12
- fáze konjugované 129
- Galvani L.** 180
- Gay-Lussac J. 25, 26
- Gibbs J. W. 104
- Henry W.** 125, 126
- Hess G. H. 53, 156
- hmotnost 15
 - molární 17

- hospodárnost 62
hustota 17
hydrofobie 130
hydronium 167
- chladnička** 63
- inert** 110, 159
- jev viz** efekt
joule 18
- kapacita**
— tepelná 18, 43
— — izobarická 44
— — izochorická 44
— — molární 44
kapalina nasycená 35
katalyzátor 204
kation oxoniový (hydroniový) 167
katoda 177, 181
kelvin 16
Kelvin *viz* Thomson W. (lord Kelvin)
kilogram 15
kinetika
— chemická 191–205
Kirchhoff G. R. 55
Knudsen M. 110
koeficient
— aktivitní 96–99, 122
— izobarické roztažnosti 23
— izochorické rozpínivosti 23
— izotermické stlačitelnosti 23
— stechiometrický 49, 146
komplex aktivovaný 200
koncentrace 20
— analytická 167
kondenzace 34
konoda 138
konstanta
— Avogadrova 16
— disociační 155
— ebulioskopická 125
— Faradayova 177
— Henryho 126
— kryoskopická 143
— kyselosti 155, 169
— plynová 29
— Poissonova 48
— rovnovážná 151–152
— —, teplotní závislost 156
— —, určení 154
— rychlostní 193
kontrakce objemová 87
konvence
— Stockholmská 184
— znaménková 12, 38, 41
koordináta reakční 200
kritérium rovnováhy
— extenzivní 101
— intenzivní 101–104
kryoskopie 143
krystal ideální 82
křivka
— binodální 130, 137
— bodů tuhnutí 140
— chladnutí 142
— liquidu 140, 144
— rozpustnostní *viz* křivka binodální
— solidu 144
— sublimační 105
kvaternár 19
kyselina konjugovaná k zásadě 169
- látka**
— hydrofobní 130
— klíčová 147
le Chatelier H. L. 160
lednička 63
Lewis G. N. 81
liquidus 140, 144
- Maxwell J. C.** 69
Mayer J. R. 46
membrána polopropustná (semipermeabilní) 181
metoda
— ebuliometrická 109
— efuzní 110
— in situ 201
— Knudsenova 110
— saturační 110
— statická 110
— určení řádu reakce

- — diferenciální 203
- — integrální 202
- — izolační 204
- — poločasů 202
- úseků 93
- metr 16
 - normální kubický 17
- mísitelnost
 - omezená a neomezená 128
- míšení 77
 - ideálních plynů 77–79
- množství látkové 16
- modifikace 111
- mol 16
- molalita 21
- molarita 20
- molekularita reakce 194
- můstek
 - solný 181
- napětí článku
 - rovnovážné (elektromotorické) 183
 - — standardní 187
- Nernst W. 81, 187
- nula absolutní 81
- objem 17
 - dodatkový 86
 - měrný 17
 - molární 17
 - parciální 31
 - — molární 31, 90
 - specifický 17
- obrat reakční 50
- okolí 11
- Ostwald W. 204
- oxonium 167
- pára nasycená 35
- pás vodivosti 175
- pascal 18
- perpetuum mobile
 - druhého druhu 65
 - prvního druhu 42
- pH 168–171
- Planck M. 81
- plazma 176
- plyn
 - ideální 25
 - permanentní 36
 - reálný 32
- podmínka
 - rovnováhy
 - — extenzivní 79, 101
 - — intenzivní 101–104
- podmínka vazná 104
- podmínky normální 17, 28
- Poisson M. D. 47, 48
- pokovování 179
- poločas reakce 193, 199
 - druhého řádu 197
 - prvního řádu 196
- poločlánek 181
- polymorfie 111
- potenciál
 - elektroodový 182
 - — standardní 184
 - chemický 94–99
 - redukční standardní 183
- ppb 19
- ppm 19
- práce 11, 37
 - nevratná 39
 - objemová 38
 - —, výpočet 39
 - proti konstantnímu vnějšímu tlaku 39
 - vratná 39
 - , znaménková konvence 12, 38
- pravidlo
 - Gibbsovo fázové *viz* zákon Gibbsův fázový
 - pákové 117
- princip
 - Clausiův 63
 - le Chatelierův 160
 - Thomsonův 63
- procento molární 19
- proces stacionární 14
- proměnná přirozená 67
- proud
 - elektrický 16, 175, 177
- přehánění s vodní parou 135
- přechod fázový 76, 101–144

přímka spojovací 118, 138

Randall M. 81

Rankine W. J. M. 16

Raoult F. M. 119

reakce

— bez plynné fáze 163

— bimolekulární 194

— druhého řádu 197

— elementární 194

— endotermická 50

— exotermická 50

— jednoduchá 193

—, molekularita 194

— monomolekulární 194

— n -tého řádu 199

— oxidačně redukční 176

— prvního řádu 196

— pseudoprvního řádu 198

— rozkladná 162

— slučovací 51

—, směr 160

— spalná 52

— trimolekulární 194

— v plynné fázi 161

— v roztoku elektrolytu 166

—, zápis 49

redox reakce 176

relace *viz* vztah

rovnice

— Antoineova 109

— Arrheniova 199

— Clapeyronova 106–107

— Clausiova-Clapeyronova 108

— kalorimetrická 43

— kinetická (rychlostní) 192

— —, integrovaný tvar 196, 199

— Nernstova 187

— stavová 23

— — ideálního plynu 25

— — van der Waalsova 32

rovnice

— Gibbsovy 66–67

— Poissonovy 47

rovnováha 14

— extenzivní kritérium 79, 101

— intenzivní kritérium 101–104

— kapalina–kapalina 128–139

— kapalina–kapalina–pára 132–135

— kapalina–pára 105–110, 113–123

— — ideálních směsí 119

— — neideálních směsí 120

— kapalina–tuhá fáze 110, 140

— termodynamická 79

— tuhá fáze–pára 110

rozpínavost 23

rozpustnost

— plynu v kapalině 125

— solí ve vodě 171

rozsah reakce 146

roztažnost 23

roztok 18

— elektrolytu 166

— ideální 84

rychlost reakce 191–192

řád reakce 193

—, určování 202–204

řada napětí kovů 180

sekunda 16

síla mezimolekulární 25

skupenství 12

sloup Voltův 180

složení rovnovážné

—, vliv teploty 157

—, vliv tlaku 157

složka

— inertní 159

— klíčová 147, 193

směr reakce 160

směs 18, 83

— binární 19, 113–135

— ideální 84

— ideálních plynů 30, 83

— kondenzovaná (kapalná nebo tuhá) 84

— kvaternární 19

— plynná 83

— ternární 19, 135–139

—, vyjadřování složení 19

solidus 144

součin

— iontový vody 168

— rozpustnosti 171
 soustava *viz* systém
 stav
 — skupenský 12
 — standardní 50, 97, 151
 — — čisté složky 84
 — — ideálního plynu 83
 — — nekonečného zředění 97
 — —, přehled 99, 153–154
 — systému 14
 stlačitelnost 23
 stroj
 — Carnotův 61–63
 — tepelný 59–62
 stupeň
 — disociace 155
 — přeměny 147
 — volnosti 104
 stupnice teplotní 16
 sublimace 110
 systém 11
 — adiabatický 12
 — heterogenní 12
 — homogenní 12
 — izolovaný 11
 — jednoduchý 66
 — otevřený 11
 — stacionární 14
 — uzavřený 11
 sytost relativní 21

 tah 18
 tání 110, 144
 tekutina 12
 tenze par *viz* tlak nasycených par
 teorém
 — Carnotův 63
 — tepelný 81
 teplo (*viz též* entalpie), 11, 41
 — reakční 49
 — — izobarické 51
 — — standardní 51
 — slučovací 51
 — spalné 52
 — výparné 108–109
 —, výpočet 44

—, znaménková konvence 12, 41
 teplota 16, 37
 — Boyleova 26
 — kritická 36
 — — rozpouštěcí dolní 130
 — — rozpouštěcí horní 130
 — modifikační 111
 — plamene teoretická 57
 — reakce adiabatická 56–58
 — rosného bodu 21, 114
 — rozkladná 163
 — tání 111
 — —, snížení u roztoku 143
 — tuhnutí 110
 — varu
 — — směsi 113
 — —, zvýšení u roztoku 125
 termochemie 49
 ternár 19, 135–139
 Thomson W. (lord Kelvin) 16, 63
 titrace
 — coulometrická 179
 tlak 18
 — bodu varu 114
 — nasycených par 35, 109
 — —, snížení u roztoku 123
 — normální 17, 105
 — parciální 31
 — rosný 114
 — sublimační 110
 tok
 — ustálený 11, 14
 tuhnutí 110

 účinnost
 — Carnotova stroje 61
 — tepelného stroje 60
 úsečka spojovací 118

 var 108
 veličina
 — dodatková 85
 — extenzivní 13, 89
 — fyzikálně-chemická 13
 — intenzivní 13
 — měrná (specifická) 13
 — molární 13

- parciální molární 89
- směšovací 85
- věta termodynamická
 - druhá 63–65
 - nultá 37
 - první 41–42
 - třetí 80–82
- vodič
 - elektronový (první třídy) 175
 - iontový (druhé třídy) 176
 - třetí třídy 176
- Volta A. 180
- výhřevnost 52
- vypařování 108
- výtěžek
 - reakce 159
- vztah
 - Eulerův 91
 - Mayerův 46
- vztahy Maxwellovy 69
- W**aals J. D. van der 25, 32
- zabarvení reakce tepelné 51
- zákon
 - Amagatův 31
 - Boyleův 24, 26
 - Daltonův 31
 - Faradayův 177
 - Gibbsův fázový 104–105, 113
 - Henryho 125
 - Hessův 53–54, 156
 - Kirchhoffův 55–56
 - — v diferenciální formě 56
 - — v integrální formě 56
 - Mariottův *viz* zákon Boyleův
 - Nernstův rozdělovací 138
 - Raoultův 119, 123
- zlomek
 - hmotnostní 19
 - molární 19
 - — globální 113
 - objemový 20