Fyzikální chemie

bakalářský a magisterský kurz

Prof. Ing. Josef Novák, CSc.
a kolektiv

(20. července 2016)

VŠCHT PRAHA

Tato skripta jsou určena pro posluchače kurzů magisterského studia *Fyzikální chemie II* a *Fyzikální a koloidní chemie* na VŠCHT v Praze. Jsou rozšířením skript *Fyzikální chemie I – bakalářský kurz* o nová témata a poskytují širší teoretický výklad fyzikálně chemických principů využívaných v inženýrské praxi.

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.
RNDr. Petr Slavíček, PhD.
Ing. Josef Šobr, CSc.
Doc. RNDr. Petr Voňka, CSc.

© Josef Novák, 2008

Předmluva

Tato skripta jsou určena především posluchačům, kteří si po absolvování kurzu *Fyzikální chemie I* zapsali pokračování *Fyzikální chemie II* nebo předmět *Fyzikální a koloidní 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 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.

Současná skripta jsou koncipována jako nadstavba skript *Fyzikální chemie – bakalářský kurz* (VŠCHT Praha 2005), která byla publikována jak v tištěné, tak v elektronické podobě. Ty části textu, které navazují na původní bakalářská skripta a rozšiřují v nich uvedené informace, jsou označeny v obsahu pak *kurzívou*. Skripta pokrývají svým obsahem dva výše zmíněné předměty, které se ovšem liší svými sylaby. Poslední kapitola pak obsahuje navíc materiál pro předmět *Teoretická chemie*. Skripta jsou proto obsáhlejší a musela být vytištěna ve dvou svazcích.

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 matema-

tiky, 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 vděčni každému, kdo nás upozorní na věcné i typografické chyby a rovněž připomínky týkající se srozumitelnosti a logické výstavby textu. Chyby hlaste prosím na `jiri.kolafa@vscht.cz`. Soubor se seznamem nalezených chyb naleznete na `www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/erratafch.pdf`.

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 **21**
1.1 Systém . . . 22
1.1.1 Veličiny používané ve fyzikální chemii . . . 24
1.1.2 Stav systému a jeho změny . . . 25
1.2 Některé základní a odvozené veličiny . . . 28
1.2.1 Vybrané základní veličiny . . . 28
1.2.1.1 Hmotnost m . . . 28
1.2.1.2 Látkové množství n . . . 28
1.2.1.3 Délka L . . . 28
1.2.1.4 Čas τ . . . 29
1.2.1.5 Absolutní teplota T . . . 29
1.2.1.6 Elektrický proud I . . . 29
1.2.2 Některé odvozené veličiny . . . 29
1.2.2.1 Molární hmotnost M . . . 29
1.2.2.2 Objem V, molární a měrný objem V_m a V_sp . . . 30
1.2.2.3 Hustota ρ, ρ_m . . . 30
1.2.2.4 Tlak p . . . 31
1.2.2.5 Energie E, U . . . 31
1.2.2.6 Tepelná kapacita C . . . 31
1.3 Čistá látka a směs . . . 33
1.3.1 Způsoby vyjadřování složení směsí a roztoků . . . 33
1.3.1.1 Molární zlomek i-té složky x_i . . . 33

1.3.1.2 Hmotnostní zlomek w_i . . . 34
1.3.1.3 Objemový zlomek ϕ_i . . . 35
1.3.1.4 Látková koncentrace c_i . . . 35
1.3.1.5 Molalita $\underline{m}_i$ . . . 36

2 Stavové chování **38**
2.1 Ideální plyn . . . 42
2.1.1 Stavová rovnice ideálního plynu . . . 42
2.1.2 Stavové chování směsi ideálních plynů . . . 49
2.2 Reálný plyn . . . 52
2.2.1 Van der Waalsova stavová rovnice . . . 52
2.2.2 Kondenzace plynů a kritický bod . . . 54
2.2.3 *Mezimolekulární síly* . . . 57
2.2.4 *Stavové rovnice reálných plynů* . . . 59
2.2.4.1 *Stavové rovnice van der Waalsova typu* . . . 60
2.2.4.2 *Další stavové rovnice* . . . 62
2.2.4.3 *Výpočet objemu ze stavové rovnice* . . . 65
2.2.4.4 *Posouzení jednotlivých stavových rovnic* . . . 69
2.2.5 *Stavová rovnice a kritický bod* . . . 69
2.2.6 *Teorém korespondujících stavů* . . . 77
2.2.7 *Směsi reálných plynů a kapalin* . . . 81
2.2.7.1 *Daltonův a Amagatův zákon* . . . 82
2.2.7.2 *Použití stavových rovnic u plynných směsí* . . . 84
2.2.7.3 *Teorém korespondujících stavů pro směsi* . . . 85
2.3 *Stavové chování kapalin* . . . 89
2.3.1 *Objem (hustota) nasycené kapaliny* . . . 90
2.3.2 *Závislost objemu kapaliny na teplotě a tlaku* . . . 90

3 Základy termodynamiky I **93**
3.1 Nultá věta termodynamická . . . 94
3.2 Práce a teplo . . . 95
3.2.1 Objemová práce . . . 95
3.2.2 Vratná a nevratná objemová práce . . . 96

3.2.3 Výpočet objemové práce v některých jednoduchých případech . . . 97
3.2.3.1 Práce proti konstantnímu vnějšímu tlaku . . . 97
3.2.3.2 Izobarický vratný děj . . . 97
3.2.3.3 Izochorický děj . . . 97
3.2.3.4 Izotermický vratný děj . . . 98
3.2.4 Závislost práce na cestě . . . 98
3.2.5 Teplo . . . 99
3.3 Formulace I. věty termodynamické . . . 100
3.3.1 Vnitřní energie . . . 100
3.3.2 Matematická formulace I. věty termodynamické . . . 100
3.3.3 Entalpie . . . 102
3.3.4 Tepelné kapacity . . . 103
3.3.5 Výpočet tepla a práce z I. věty termodynamické . . . 104
3.3.5.1 Izochorický děj . . . 104
3.3.5.2 Izobarický vratný děj . . . 105
3.3.5.3 Adiabatický děj . . . 106
3.3.5.4 Izotermický vratný děj . . . 106
3.4 Aplikace I. věty termodynamické na ideální plyn . . . 107
3.4.1 Mayerův vztah . . . 107
3.4.2 Adiabatický vratný děj a Poissonovy rovnice . . . 108
3.5 Termochemie . . . 111
3.5.1 Standardní slučovací a standardní spalná entalpie . . . 114
3.5.2 Hessův zákon . . . 115
3.5.3 Kirchhoffův zákon . . . 118
3.5.4 Adiabatická teplota reakce . . . 120
3.5.5 *Obecná tepelná bilance* . . . 123

4 Základy termodynamiky II **128**
4.1 Tepelné stroje . . . 129
4.1.1 Carnotův tepelný stroj . . . 130
4.1.2 Carnotův stroj jako chladnička nebo tepelné čerpadlo . . . 132
4.2 Druhá věta termodynamická . . . 134
4.2.1 Slovní formulace druhé věty . . . 134

4.2.2 Matematická formulace druhé věty – entropie . . . 135
4.2.3 *Molekulární interpretace druhé věty termodynamické* . . . 136
4.2.4 Obecné důsledky druhé věty . . . 136
4.2.5 Perpetuum mobile druhého druhu . . . 137
4.3 Spojené formulace první a druhé věty termodynamické . . . 139
4.3.1 Helmholtzova a Gibbsova energie . . . 139
4.3.2 Gibbsovy rovnice . . . 139
4.3.3 Přirozené proměnné . . . 141
4.3.4 Fyzikální význam Helmholtzovy a Gibbsovy energie . . . 141
4.3.5 Maxwellovy vztahy . . . 143
4.3.6 Závislost entropie na teplotě a objemu nebo tlaku . . . 144
4.3.7 Vnitřní energie jako funkce T, V a entalpie jako funkce T, p . . . 145
4.4 Změny termodynamických veličin . . . 147
4.4.1 Změna entropie s teplotou . . . 147
4.4.2 Změna entropie s objemem . . . 148
4.4.3 Změna entropie s tlakem . . . 149
4.4.4 Změna vnitřní energie s teplotou a objemem . . . 149
4.4.5 Změna entalpie s teplotou a tlakem . . . 151
4.4.6 Změna Helmholtzovy energie s objemem a Gibbsovy energie s tlakem . . . 152
4.4.7 *Tepelné kapacity* . . . 153
4.4.7.1 *Závislost C_V na objemu* . . . 153
4.4.7.2 *Závislost C_p na tlaku* . . . 154
4.4.7.3 *Vztah mezi C_p a C_V* . . . 154
4.4.8 Změny termodynamických veličin při vratných fázových přechodech . . . 156
4.4.9 *Několik obecných poznámek* . . . 157
4.5 Nevratné děje . . . 158
4.5.1 Změny termodynamických veličin při míšení ideálních plynů . . . 158
4.5.2 *Nevratná adiabatická expanze* . . . 161
4.5.3 *Nevratné ztuhnutí podchlazené kapaliny* . . . 163
4.5.4 *Vynucené děje* . . . 164
4.6 Podmínky termodynamické rovnováhy . . . 166
4.6.1 Extenzivní podmínky . . . 166
4.6.2 *Gibbsovy rovnice v otevřeném systému – chemický potenciál* . . . 167

4.6.3 *Závislost chemického potenciálu na tlaku a teplotě* . . . 169
4.6.4 *Fyzikální význam chemického potenciálu* . . . 169
4.6.5 *Fugacita a fugacitní koeficient* . . . 170
4.7 *Některé další aplikace* . . . 172
4.7.1 *Jouleův-Thomsonův jev* . . . 172
4.7.2 *Izoentropické škrcení* . . . 176
4.7.3 *Zkapalňování plynů* . . . 177
4.8 Třetí věta termodynamická . . . 179
4.8.1 Formulace třetí věty . . . 179
4.8.2 Nedosažitelnost absolutní nuly . . . 179
4.8.3 *Statisticko-termodynamická interpretace třetí věty* . . . 180
4.8.4 Absolutní entropie . . . 181
4.8.5 *K čemu je absolutní entropie dobrá?* . . . 183
4.8.6 *Absolutní a relativní termodynamické veličiny* . . . 183
4.9 *Přehled důležitých termodynamických vztahů* . . . 185
4.9.1 Obecné vztahy . . . 185
4.9.2 *Vztahy platné pro jednoduchý systém* . . . 185
4.9.2.1 *Jednoduchý systém* . . . 185
4.9.2.2 *Uzavřený jednoduchý systém* . . . 186
4.9.2.3 *Otevřený jednosložkový jednoduchý systém* . . . 186
4.9.3 *Práce a teplo při některých dějích* . . . 187

5 Termodynamika směsí **188**
5.1 Termodynamický popis plynných směsí . . . 189
5.1.1 Termodynamické veličiny směsi ideálních plynů . . . 189
5.2 Termodynamický popis kapalných a tuhých směsí . . . 191
5.2.1 Termodynamické veličiny ideální směsi . . . 191
5.2.2 Termodynamické veličiny reálné směsi – směšovací a dodatkové veličiny . . . 192
5.2.3 Experimentální stanovení dodatkového objemu a entalpie . . . 194
5.3 Parciální molární veličiny . . . 198
5.3.1 Určování $\overline{Y}_i$ ze závislosti $Y_\mathrm{m}(x_1)$ u binárních směsí . . . 201
5.4 Parciální molární Gibbsova energie – chemický potenciál . . . 205
5.4.1 Chemický potenciál složky v ideální plynné směsi . . . 206

5.4.2 Chemický potenciál u kondenzovaných směsí – aktivita a aktivitní koeficient 207
5.4.3 Standardní stav nekonečného zředění . . . 209
5.5 *Termodynamický popis reálných směsí* . . . 213
5.5.1 *Termodynamické veličiny směsi reálných plynů* . . . 213
5.5.2 *Fugacita složky ve směsi* . . . 215
5.5.3 *Aktivitní koeficienty v roztocích neelektrolytů* . . . 220
5.5.4 *Chemický potenciál elektrolytu a jeho aktivita* . . . 223
5.5.5 *Aktivitní koeficienty v roztocích elektrolytů, Debyeova-Hückelova rovnice* . . . 227

6 Fázové rovnováhy **231**
6.1 Intenzivní kritérium rovnováhy . . . 232
6.1.1 Gibbsův fázový zákon . . . 235
6.2 Fázové rovnováhy jednosložkových soustav . . . 238
6.2.1 Fázový diagram jednosložkového systému . . . 238
6.2.2 Clapeyronova rovnice . . . 239
6.2.3 Rovnováha mezi kapalnou a parní fází, Clausiova-Clapeyronova rovnice . . . 241
6.2.4 Rovnice pro teplotní závislost tlaku nasycených par, výparné teplo . . . 242
6.2.5 Experimentální stanovení tlaku nasycených par . . . 243
6.2.6 Rovnováha látky v pevné a plynné fázi . . . 244
6.2.7 Rovnováha látky v pevné a kapalné fázi . . . 245
6.2.8 Rovnováha látky ve dvou pevných modifikacích . . . 245
6.2.9 Vztah mezi $G_{\mathrm{m}}^{\bullet}$ a G_{m}° . . . 247
6.3 Rovnováha kapalina–pára u vícesložkových systémů . . . 248
6.3.1 Grafické vyjádření rovnováhy kapalina–pára v binárních systémech . . . 248
6.3.2 Látková bilance, pákové pravidlo . . . 253
6.3.3 Termodynamický popis rovnováhy kapalina–pára . . . 255
6.3.4 Rovnováha kapalina–pára u ideální směsi . . . 256
6.3.5 Rovnováha kapalina–pára v systémech s neideální kapalnou směsí . . . 258
6.3.6 Snížení tlaku nasycených par a ebulioskopie . . . 261
6.3.6.1 Snížení tlaku nasycených par rozpouštědla . . . 261
6.3.6.2 Ebulioskopie . . . 263
6.4 Rozpustnost plynů v kapalinách, Henryho zákon . . . 265
6.4.1 Faktory ovlivňující rozpustnost plynu . . . 267

6.5 Rovnováha kapalina–kapalina . . . 268
6.5.1 Grafické vyjádření rovnováhy kapalina–kapalina v binárních systémech . . . 269
6.5.2 Termodynamický popis rovnováhy kapalina–kapalina v binárních systémech 271
6.5.3 Rovnováha mezi kapalnými fázemi a parní fází . . . 273
6.5.4 Tlak par nad heterogenním systémem – přehánění s vodní parou . . . 276
6.5.4.1 Přehánění s vodní parou . . . 277
6.5.5 Ternární systémy – trojúhelníkové diagramy . . . 278
6.5.6 Základní typy ternárních rovnovážných diagramů . . . 280
6.5.7 Nernstův rozdělovací zákon . . . 283
6.6 Rovnováha kapalina–tuhá fáze . . . 284
6.6.1 Systém, jehož složky se neomezeně mísí v kapalné fázi, ale v tuhé fázi jsou nemísitelné . . . 284
6.6.2 Experimentální stanovení rovnováhy mezi kapalnou a tuhou fází . . . 286
6.6.3 Kryoskopie . . . 288
6.6.4 Systém, jehož složky jsou v kapalné i tuhé fázi neomezeně mísitelné . . . 289
6.6.5 *Další typy fázových diagramů kapalina–tuhá fáze* . . . 290
6.6.5.1 *Složky částečně mísitelné v tuhé fázi* . . . 290
6.6.5.2 *Složky v tuhé fázi nemísitelné, přičemž jedna ze složek (A) tvoří dvě modifikace* . . . 293
6.6.5.3 *Složky, které mezi sebou chemicky reagují* . . . 295
6.6.5.4 *Složky v kapalné fázi omezeně mísitelné* . . . 299
6.6.5.5 *Složky zcela nemísitelné v kapalné i v tuhé fázi* . . . 300
6.6.6 *Fázové diagramy kapalina–tuhá fáze v ternárních systémech* . . . 300
6.6.7 *Termodynamický popis rovnováh kapalina–tuhá fáze* . . . 303

7 Chemická rovnováha **306**
7.1 Rovnice látkové bilance . . . 307
7.1.1 Látkové bilance u jedné chemické reakce . . . 307
7.1.2 Použití stupně přeměny . . . 308
7.1.3 Bilance pomocí jiných veličin . . . 310
7.2 Podmínka rovnováhy . . . 312
7.2.1 Reakční Gibbsova energie . . . 312
7.2.2 Rovnovážná konstanta . . . 314

7.2.3 Volba standardních stavů a vyjádření aktivity . . . 317
7.2.3.1 Standardní stav č. 1 (°) . . . 317
7.2.3.2 Standardní stav č. 2 (•) . . . 317
7.2.3.3 Standardní stav č. 3 ([c]) . . . 318
7.3 Určení rovnovážné konstanty . . . 320
7.3.1 Výpočet rovnovážné konstanty z experimentálních dat . . . 320
7.3.2 Výpočet rovnovážné konstanty z termochemických dat . . . 321
7.3.3 Teplotní závislost rovnovážné konstanty . . . 322
7.4 Rovnovážné složení a reakční podmínky . . . 324
7.4.1 Vliv teploty . . . 324
7.4.2 Vliv tlaku . . . 324
7.4.3 Vliv vstupního složení . . . 326
7.5 Aplikační část . . . 328
7.5.1 Směr reakce . . . 328
7.5.2 Reakce v plynné fázi . . . 329
7.5.3 Rozkladné reakce pevných látek . . . 331
7.5.4 Reakce bez plynné fáze . . . 332
7.5.5 Výpočet rovnovážného stavu za konstantní teploty a objemu . . . 335
7.5.6 Reakce ve zředěných vodných roztocích elektrolytů . . . 336
7.5.7 Disociace slabých elektrolytů . . . 337
7.5.8 Iontový součin a výpočet pH . . . 338
7.5.9 Součin rozpustnosti . . . 342
7.6 Závěrečné poznámky . . . 345
7.7 *Chemická rovnováha v reálných systémech* . . . 346
7.7.1 *Rovnice látkové bilance ve složitějších případech* . . . 346
7.7.2 *Vyjádření aktivity v reálných systémech* . . . 351
7.7.2.1 *Standardní stav č. 1 (°)* . . . 351
7.7.2.2 *Standardní stav č. 2 (•)* . . . 352
7.7.2.3 *Standardní stav č. 3 ([c])* . . . 352
7.7.3 *Zředěné vodné roztoky elektrolytů* . . . 353
7.7.4 *Reakce v plynné fázi* . . . 354
7.7.5 *Reakce v kapalné fázi* . . . 356
7.7.6 *Výpočet chemické rovnováhy velkého systému* . . . 358

8 Elektrochemie **361**
8.1 Základní pojmy . . . 362
8.1.1 Oxidačně redukční děje . . . 362
8.2 Elektrolýza . . . 365
8.2.1 Faradayovy zákony . . . 365
8.2.1.1 Využití Faradayova zákona . . . 366
8.2.2 Technické využití elektrolýzy . . . 367
8.3 Galvanické články . . . 369
8.3.1 Rovnovážné napětí článku a elektrodové potenciály . . . 372
8.3.2 Standardní redukční potenciály . . . 373
8.3.2.1 Definice standardního redukčního potenciálu . . . 373
8.3.2.2 Využití standardních redukčních potenciálů k tabelaci dat . . . 375
8.3.3 Vratné články . . . 376
8.3.4 Termodynamika vratného článku . . . 377
8.4 *Typy elektrod* . . . 380
8.4.1 *Elektrody prvního druhu* . . . 380
8.4.1.1 *Kationtové elektrody kovové* . . . 380
8.4.1.2 *Kationtové elektrody amalgamové* . . . 382
8.4.1.3 *Kationtové elektrody plynové* . . . 382
8.4.1.4 *Aniontové elektrody plynové* . . . 382
8.4.1.5 *Aniontové elektrody nekov/ionty* . . . 384
8.4.2 *Elektrody druhého druhu* . . . 384
8.4.2.1 *Chloridostříbrná elektroda* . . . 384
8.4.3 *Oxidačně-redukční elektrody* . . . 385
8.4.3.1 *Chinhydronová elektroda* . . . 386
8.4.4 *Iontově selektivní elektrody* . . . 387
8.4.4.1 *Skleněná elektroda* . . . 388
8.5 *Roztřídění článků* . . . 389
8.5.1 *Chemické články* . . . 389
8.5.1.1 *Chemické články bez převodu* . . . 389
8.5.1.2 *Chemické články s převodem* . . . 391
8.5.2 *Koncentrační články* . . . 391
8.5.2.1 *Koncentrační články elektrodové* . . . 392

8.5.2.2 *Koncentrační články elektrolytové* . . . 393
8.6 *Aplikace měření rovnovážných napětí* . . . 397
8.6.1 *Stanovení standardních redukčních potenciálů a aktivitních koeficientů* . . . 397
8.6.2 *Stanovení termodynamických veličin pro reakce probíhající v článku* . . . 398
8.6.2.1 *Reakční Gibbsova energie* . . . 399
8.6.2.2 *Reakční entropie a entalpie* . . . 399
8.6.2.3 *Teplo* . . . 399
8.6.2.4 *Výpočet standardního rovnovážného napětí* . . . 399
8.6.3 *Určování rozpustnosti málo rozpustných solí* . . . 400
8.6.4 *Měření pH* . . . 401
8.6.5 *Stanovení disociačních konstant* . . . 402
8.6.6 *Potenciometrické titrace* . . . 402
8.7 *Kinetika elektrodových dějů* . . . 403
8.7.1 *Polarizace elektrod* . . . 403
8.7.1.1 Koncentrační polarizace . . . 403
8.7.1.2 Chemická polarizace . . . 404
8.7.2 *Přepětí* . . . 406
8.7.3 *Koroze* . . . 407
8.8 Galvanické články jako zdroj energie . . . 409
8.8.1 Články primární . . . 409
8.8.2 Články sekundární (akumulátory) . . . 409
8.8.3 Palivové články . . . 411

9 *Transport molekul a iontů* 417
9.1 *Difuze* . . . 419
9.1.1 *Difuzní tok* . . . 419
9.1.2 *První Fickův zákon* . . . 420
9.1.3 *Druhý Fickův zákon* . . . 422
9.2 *Pohyb iontů v elektrickém poli* . . . 425
9.2.1 *Měrná vodivost a vlastnosti iontů* . . . 425
9.2.2 *Molární vodivost* . . . 428
9.2.3 *Zákon o nezávislé migraci (putování) iontů* . . . 430
9.2.4 *Molární vodivost a stupeň disociace* . . . 431

9.2.5 *Vodivostní měření* . . . 432
9.2.6 *Aplikace vodivostních měření* . . . 433
9.2.6.1 *Disociační konstanta slabých elektrolytů* . . . 433
9.2.6.2 *Zjišťování nízkých koncentrací pomocí vodivostních měření* . . . 434
9.2.6.3 *Konduktometrické titrace* . . . 435
9.2.7 *Převodová čísla* . . . 436
9.2.7.1 *Vztah mezi převodovými čísly a vodivostí iontů* . . . 436
9.2.7.2 *Vlastnosti převodových čísel* . . . 437
9.2.7.3 *Příklady informací získaných z měření převodových čísel* . . . 438
9.2.8 *Měření převodových čísel* . . . 440
9.2.8.1 *Hittorfova metoda* . . . 440
9.2.8.2 *Metoda pohyblivého rozhraní* . . . 442

10 *Fázová rozhraní* **444**
10.1 *Charakteristika fázového rozhraní* . . . 446
10.1.1 *Povrchová a mezifázová energie, povrchové a mezifázové napětí* . . . 446
10.1.2 *Teplotní závislost povrchového a mezifázového napětí* . . . 449
10.1.3 *Celková mezifázová (povrchová) energie* . . . 450
10.2 *Podmínky rovnováhy v systémech s významnou plochou fázového rozhraní* . . . 452
10.2.1 *Snížení energie systému zmenšením plochy fázového rozhraní* . . . 452
10.2.1.1 *Podmínka mechanické rovnováhy na zakřiveném rozhraní. Laplaceova-Youngova rovnice* . . . 452
10.2.1.2 *Fugacita fází se zakřiveným povrchem* . . . 453
10.2.2 *Snížení energie systému záměnou fázových rozhraní* . . . 457
10.2.2.1 *Kapka kapaliny na povrchu tuhé látky* . . . 458
10.2.2.2 *Kapka kapaliny v rozhraní mezi mobilními fázemi* . . . 459
10.2.2.3 *Chování kapaliny v kapiláře* . . . 460
10.2.2.4 *Chování tuhé částice v rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází* . . . 461
10.2.2.5 *Porovnávání rozestíracích schopností* . . . 463
10.2.3 *Povrchové filmy nerozpustných látek na kapalinách* . . . 464
10.2.3.1 *Povrchové filmy nerozpustných látek na tuhých látkách* . . . 466
10.2.4 *Adsorpce* . . . 467

10.2.4.1 *Termodynamický popis adsorpční rovnováhy – Gibbsova adsorpční izoterma* . . . 468
10.2.4.2 *Adsorpce na rozhraní roztok–plynná fáze* . . . 470
10.2.4.3 *Adsorpce z plynné fáze na tuhých látkách* . . . 472
10.2.4.4 *Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka–kapalina* . . . 480
10.3 *Elektrické vlastnosti fázových rozhraní* . . . 486
10.3.0.5 *Elektrická dvojvrstva* . . . 486
10.3.0.6 *Elektrokinetické jevy* . . . 487
10.4 *Měření některých fyzikálně-chemických charakteristik fázového rozhraní* . . . 489
10.4.1 *Měření povrchového a mezifázového napětí* . . . 489
10.4.1.1 *Metoda kapilární elevace* . . . 489
10.4.1.2 *Stalagmometrická metoda – vážení kapky nebo měření objemu kapky* 489
10.4.1.3 *Du Noüyho metoda odtrhování prstence* . . . 491
10.4.1.4 *Metoda maximálního přetlaku v bublině* . . . 491
10.4.1.5 *Analýza profilu kapky* . . . 492
10.4.2 *Měření úhlu smáčení* . . . 493
10.4.2.1 *Přímé metody* . . . 493
10.4.2.2 *Nepřímé metody* . . . 494
10.4.3 *Měření adsorpce plynů na pevných látkách* . . . 494
10.4.3.1 *Volumetrické měření adsorpce z plynné fáze* . . . 494
10.4.3.2 *Gravimetrické měření adsorpce z plynné fáze* . . . 495
10.4.4 *Adsorpce z kapalné fáze na pevných látkách* . . . 496
10.4.5 *Měření povrchového tlaku* . . . 496
10.4.6 *Měření elektrokinetických jevů* . . . 497
10.4.6.1 *Elektroforéza* . . . 497
10.4.6.2 *Elektroosmóza* . . . 499
10.4.6.3 *Proudový potenciál* . . . 499
10.4.6.4 *Sedimentační potenciál* . . . 499

11 *Disperzní systémy* **500**
11.1 *Rozdělení disperzních soustav* . . . 501
11.1.1 *Rozdělovací funkce* . . . 502
11.2 *Kinetické vlastnosti disperzních soustav* . . . 505

11.2.1 *Difuze v koloidních soustavách* . . . 505
11.2.2 *Sedimentace* . . . 505
11.2.2.1 *Rychlost sedimentace* . . . 507
11.2.2.2 *Sedimentační rovnováha* . . . 508
11.2.3 *Osmóza* . . . 509
11.2.3.1 *Termodynamický popis osmózy* . . . 510
11.2.3.2 *Osmotické jevy v roztocích elektrolytů* . . . 513
11.2.4 *Membránové rovnováhy* . . . 514
11.2.4.1 *Membránová hydrolýza* . . . 516
11.3 *Viskozita disperzních soustav* . . . 518
11.3.1 *Newtonské a nenewtonské kapaliny* . . . 518
11.3.2 *Závislost viskozity disperzních systémů na koncentraci – Einsteinova rovnice pro viskozitu* . . . 520
11.4 *Optické vlastnosti disperzních systémů* . . . 521
11.4.1 *Rozptyl světla* . . . 521
11.4.2 *Dvojlom za toku* . . . 524
11.4.3 *Ultramikroskopie* . . . 525
11.5 *Heterogenní disperze* . . . 527
11.5.1 *Stabilita heterogenních disperzních soustav* . . . 527
11.5.1.1 *Agregátní stabilita koloidních systémů* . . . 527
11.5.1.2 *Kinetická stabilita* . . . 529
11.5.2 *Příprava lyofobních disperzí* . . . 530
11.5.2.1 *Dispergování* . . . 530
11.5.2.2 *Kondenzace z pravých roztoků* . . . 530
11.5.3 *Popis heterogenních koloidních disperzí* . . . 531
11.5.3.1 *Lyofobní soly* . . . 531
11.5.3.2 *Emulze* . . . 532
11.5.3.3 *Pěny* . . . 534
11.5.3.4 *Soustavy s plynným disperzním prostředím (aerosoly)* . . . 536
11.5.3.5 *Soustavy s tuhým disperzním prostředím* . . . 537
11.6 *Micelární (asociativní) koloidy* . . . 539
11.6.1 *Kritická micelární koncentrace* . . . 539
11.6.2 *Struktura, velikost a tvar micel* . . . 541

11.6.3 *Solubilizace* . . . 542
11.7 *Koloidní roztoky makromolekul* . . . 545
11.7.1 *Něco o makromolekulách* . . . 545
11.7.2 *Roztoky vysokomolekulárních neelektrolytů* . . . 546
11.7.3 *Roztoky vysokomolekulárních elektrolytů (polyelektrolytů)* . . . 547
11.7.4 *Vlastnosti roztoků makromolekul* . . . 548
11.8 *Gely* . . . 550
11.8.1 *Reverzibilní (elastické) gely* . . . 550
11.8.2 *Ireverzibilní (neelastické) gely* . . . 552
11.8.3 *Vlastnosti gelů* . . . 553

12 Chemická kinetika **556**
12.1 Základní pojmy a vztahy . . . 557
12.1.1 Rychlost chemické reakce . . . 557
12.1.2 Kinetická rovnice, jednoduchá reakce, poločas . . . 558
12.1.3 Elementární reakce . . . 560
12.1.4 Látková bilance . . . 561
12.2 Jednoduché reakce . . . 563
12.2.1 Reakce prvního řádu . . . 563
12.2.2 Reakce druhého řádu . . . 564
12.2.2.1 Jedna výchozí složka . . . 564
12.2.2.2 Dvě výchozí složky . . . 565
12.2.2.3 Reakce pseudoprvního řádu . . . 566
12.2.3 Reakce n-tého řádu s jednou výchozí látkou . . . 567
12.3 Závislost rychlosti reakce na teplotě . . . 568
12.4 Měření a vyhodnocování dat v chemické kinetice . . . 572
12.4.1 Integrální metoda určování řádu reakce . . . 572
12.4.2 Metoda poločasů . . . 572
12.4.3 Diferenciální metoda . . . 573
12.4.4 Izolační metoda . . . 574
12.5 Katalýza . . . 575
12.6 *Simultánní reakce* . . . 577
12.6.1 *Rychlost úbytku a přírůstku složky, látková bilance* . . . 577

12.6.2 *Bočné reakce* . . . 578
12.6.3 *Následné reakce* . . . 580
12.6.4 *Vratné reakce* . . . 583
12.6.5 *Vratné reakce a chemická rovnováha* . . . 585
12.7 *Mechanismy chemických reakcí* . . . 587
12.7.1 *Některá zjednodušení při řešení mechanismů* . . . 588
12.7.2 *Lindemannův mechanismus* . . . 589
12.7.3 *Fotochemické reakce* . . . 591
12.7.4 *Řetězové reakce* . . . 592
12.7.5 *Homogenní katalýza* . . . 594
12.7.6 *Enzymově katalyzované reakce* . . . 596
12.7.7 *Heterogenní katalýza* . . . 599

13 *Atomy a molekuly* **603**
13.1 *Od jader a elektronů k atomům a molekulám* . . . 606
13.1.1 *Hyperplocha potenciální energie – nástroj k pochopení molekulové struktury a reaktivity* . . . 606
13.1.1.1 *Křivka potenciální energie mezi dvěma atomy argonu* . . . 611
13.1.1.2 *Konformace ethanu* . . . 611
13.1.1.3 *Reakční profil Sn2 reakce* . . . 612
13.1.2 *Elektrické vlastnosti molekul* . . . 615
13.1.2.1 *Ionty* . . . 615
13.1.2.2 *Polární molekuly* . . . 615
13.1.2.3 *Nepolární molekuly* . . . 616
13.1.3 *Jednoduché modely* . . . 617
13.1.4 *Složité molekuly* . . . 618
13.2 *Molekulová spektroskopie a difrakce* . . . 620
13.3 *Statistická termodynamika* . . . 623
13.3.1 *Pravděpodobnost* . . . 623
13.3.2 *Termodynamika* . . . 630
13.3.3 *Viriálová stavová rovnice* . . . 635
13.3.4 *Regulární roztok* . . . 638
13.4 *Kinetická teorie plynů* . . . 640

13.4.1 *Ideální plyn* . . . 640
13.4.2 *Pravděpodobnostní rozložení molekulárních rychlostí* . . . 643
13.4.2.1 *Nejpravděpodobnější rychlost molekul* . . . 644
13.4.2.2 *Střední rychlost molekul* . . . 645
13.4.2.3 *Střední kvadratická rychlost molekul* . . . 646
13.4.2.4 *Střední relativní rychlost molekul* . . . 646
13.4.2.5 *Srážkový průměr a střední volná dráha molekuly* . . . 647
13.4.3 *Transportní jevy v plynech* . . . 648
13.4.3.1 *Viskozita* . . . 648
13.4.3.2 *Difuze* . . . 650
13.4.4 *Rychlostní konstanta ze srážkové teorie* . . . 653
13.5 *Molekulární modelování a simulace* . . . 656
13.6 *Příspěvkové metody* . . . 658
13.7 *Elektrické síly* . . . 659
13.7.1 *Dielektrika* . . . 659
13.7.1.1 *Nepolární molekuly v elektrickém poli* . . . 660
13.7.1.2 *Polární molekuly v elektrickém poli* . . . 662
13.7.2 *Debyeova-Hückelova teorie* . . . 663

Seznam symbolů a zkratek **670**

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

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

Příklad. Nechť 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** (tuhý[3]), který označujeme (s) (z latinského *solidus*).

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

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

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

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

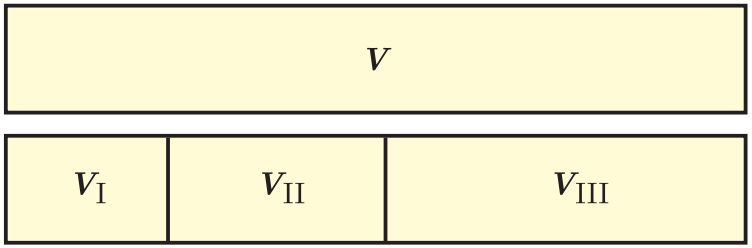
Látky v plynném stavu se za obvyklých podmínek neomezeně mísí a tvoří tak homogenní systém. Některé látky v kapalném stavu jsou vzájemně zcela mísitelné (voda + methanol), řada jiných se vzájemně mísí jen omezeně a vytváří heterogenní systémy (např. voda a většina organických látek, zejména nepolárních). 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 práce[4].

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.

[4] Sami 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 dm^3“, který je zcela v pořádku.



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

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

$$Y = m\,Y_{\mathrm{sp}} = n\,Y_{\mathrm{m}} \tag{1.1}$$

kde m je hmotnost systému a n je látkové množství v systému. Měrné veličiny budeme označovat dolním indexem $_{\mathrm{sp}}$, molární veličiny indexem $_{\mathrm{m}}$.

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 reprodukovaně 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 po-

stačí 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:

a) **mechanická** (tlaková) rovnováha – ve všech částech systému je stejný tlak,
b) **tepelná** (teplotní) rovnováha – všechny části systému mají stejnou teplotu,
c) **koncentrační** rovnováha – ve všech částech každé *fáze* systému jsou stejné koncentrace složek, složení různých fází se však zpravidla liší,
d) **fázová** rovnováha – pokud je systém heterogenní, jsou jeho fáze v rovnováze,
e) **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 mění[5]. 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.

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).

[5] Jak 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.]
izoentropický	konstantní entropie	$[S]$
izoentalpický	konstantní entalpie	$[H]$

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.

Kruhovým (cyklickým) 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

1.2.1.1 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: $1\,\mathrm{kg} = 10^3\,\mathrm{g} = 10^6\,\mathrm{mg} = 10^9\,\mu\mathrm{g}$.

1.2.1.2 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 $\boldsymbol{N_\mathrm{A}} = (6{,}022\,1415 \pm 0{,}000\,0010) \cdot 10^{23}$ atomů a tuto hodnotu nazýváme **Avogadrovou konstantou**. Dále se používá jednotka 1000× větší, tj. kmol, a jednotky 1000× a 10^6× menší, tj. mmol a μmol, $1\,\mathrm{mol} = 10^{-3}\,\mathrm{kmol} = 10^3\,\mathrm{mmol} = 10^6\,\mu\mathrm{mol}$.

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

a) 32 g síry např. u reakce $\mathrm{S\,(s) + O_2\,(g)} \rightarrow \mathrm{SO_2\,(g)}$, nebo
b) 2×32 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
c) 8×32 g síry, neboť např. v sirouhlíku je tuhá síra za normálních podmínek rozpuštěná ve formě molekul S_8.

1.2.1.3 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: $1\,\mathrm{m} = 10\,\mathrm{dm} = 100\,\mathrm{cm} = 10^3\,\mathrm{mm} = 10^6\,\mu\mathrm{m} = 10^9\,\mathrm{nm} = 10^{12}\,\mathrm{pm}$.

1.2.1.4 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 s = 1/60 min = 1/3600 hod = 10^3 ms = $10^6\,\mu$s = 10^9 ns = 10^{12} ps.

1.2.1.5 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 (°C) teplotní stupnice a v anglosaské literatuře teplota v °F a °R, tj. Fahrenheitova a Rankinova teplotní stupnice.

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

1.2.1.6 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 $2\cdot10^{-7}$ N (newton) na jeden metr délky.** Dále se používají tyto jednotky: 1 A = 10^3 mA = $10^6\,\mu$A.

1.2.2 Některé odvozené veličiny

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

1.2.2.1 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× menší než ta, kterou obvykle v příručkách najdeme. Např. pro plynný dusík tudíž platí $M_{\mathrm{N}_2} = 0{,}028\,\mathrm{kg\,mol^{-1}} = 28\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$.

Mezi látkovým množstvím n a hmotností m platí vztah

$$m = n\,M \tag{1.2}$$

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

1.2.2.2 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 dm^3 (= 1 litr), 1 cm^3 (= 1 mililitr) apod., přičemž 1 $\mathrm{m}^3 = 10^3\,\mathrm{dm}^3 = 10^6\,\mathrm{cm}^3$.

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

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

$$V_\mathrm{m} = M V_\mathrm{sp} \tag{1.3}$$

1.2.2.3 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

[6] Někdy 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.

koncentrace c, tj.

$$\rho = \frac{1}{V_{\mathrm{sp}}} = \frac{m}{V} \qquad \rho_{\mathrm{m}} = c = \frac{1}{V_{\mathrm{m}}} = \frac{n}{V}$$

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

1.2.2.4 Tlak p

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

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

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.

1.2.2.5 Energie E, U

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

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.

1.2.2.6 Tepelná kapacita C

Hlavní jednotkou je $1\,\mathrm{J\,K^{-1}}$. **Tepelná kapacita je teplo nutné pro zvýšení teploty systému o 1 K.** V praxi se častěji používají tepelné kapacity vztažené na systém obsahující jed-

notkové 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 (kapalné 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

1.3.1.1 Molární zlomek i-té složky x_i

Definice

$$x_i = \frac{n_i}{n} \tag{1.4}$$

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:

$$x_k = 1 - x_1 - x_2 - \cdots - x_{k-1} \tag{1.5}$$

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

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

1.3.1.2 Hmotnostní zlomek w_i

Definice

$$w_i = \frac{m_i}{m} \tag{1.6}$$

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,

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

Pro přepočet molárních a hmotnostních zlomků platí

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum_{j=1}^{k} w_j/M_j} \qquad w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^{k} x_j M_j} \tag{1.7}$$

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).

[7] Protože počet molekul je dán součinem $n\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$, udává molární zlomek x_i či molární procenta i relativní zastoupení molekul složky i ve směsi.

1.3.1.3 Objemový zlomek ϕ_i

Definice

$$\phi_i = \frac{V_i^\bullet}{\sum_{j=1}^k V_j^\bullet} = \frac{x_i V_{\mathrm{m}i}^\bullet}{\sum_{j=1}^k x_j V_{\mathrm{m}j}^\bullet}$$

kde $V_i^\bullet$ je objem a $V_{\mathrm{m}i}^\bullet$ 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)

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

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 nedoporučovaný název molarita) a **molalita**.

1.3.1.4 Látková koncentrace c_i

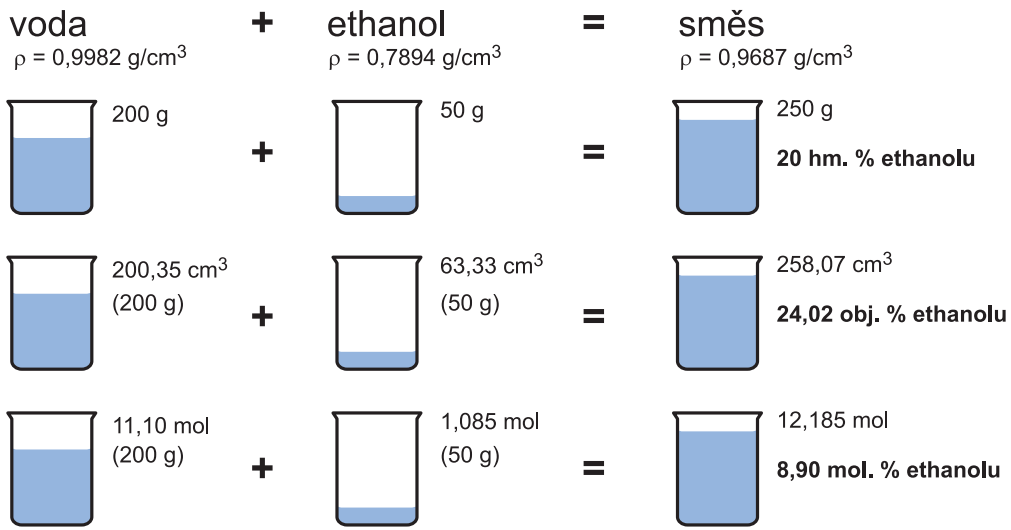
Látková koncentrace i-té složky je definována vztahem

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

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

Hlavní jednotkou je $\mathrm{mol\,m^{-3}}$. V chemické praxi se častěji setkáváme s jednotkou 1000× menší, a to $\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. 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.

[8] Obvykle budeme používat zkrácený název koncentrace.



Obr. 1.2: Porovnání hmotnostních, objemových a molárních zlomků ($t = 25\,°\mathrm{C}$, $p = 101{,}325\,\mathrm{kPa}$). 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)

1.3.1.5 Molalita $\underline{m}_i$

Molalita i-té složky je definována vztahem

$$\underline{m}_i = \frac{n_i}{m_{\text{rozpouštědla}}}$$

Hlavní jednotka je $\mathrm{mol\,kg^{-1}}$.

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

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 $p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{H_2O}}$ při dané teplotě (viz odd. 6.2.3). Např. při teplotě 25 °C je tlak nasycených par vody 3,167 kPa a parciální tlak vody v plynech při této teplotě může nabývat hodnot $p_{\mathrm{H_2O}}/\mathrm{kPa} \in \langle 0; 3{,}167 \rangle$. Při vyšších parciálních tlacích se voda z plynu začne vylučovat v kapalné formě a její obsah v parní fázi poklesne na hodnotu, která odpovídá tlaku nasycených par. Relativní vlhkost v % je potom definována vztahem

$$\phi/100\% = \frac{p_{\mathrm{H_2O}}}{p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{H_2O}}}$$

kde $p_{\mathrm{H_2O}} = p x_{\mathrm{H_2O}}$ je parciální tlak vody, $x_{\mathrm{H_2O}}$ je molární zlomek vody v plynu a $p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{H_2O}}$ 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

$$f(p, T, V, n) = 0 \tag{2.1}$$

nebo pomocí molárního objemu, $V_\mathrm{m} = V/n$ (tj. všechny veličiny jsou intenzivní)

$$f(p, T, V_\mathrm{m}) = 0 \tag{2.2}$$

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 $pV = n\boldsymbol{R}T$ místo $pV - n\boldsymbol{R}T = 0$.

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

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

a koeficient izotermické stlačitelnosti

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

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 roste[1], $(\partial V/\partial T)_p > 0$, 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

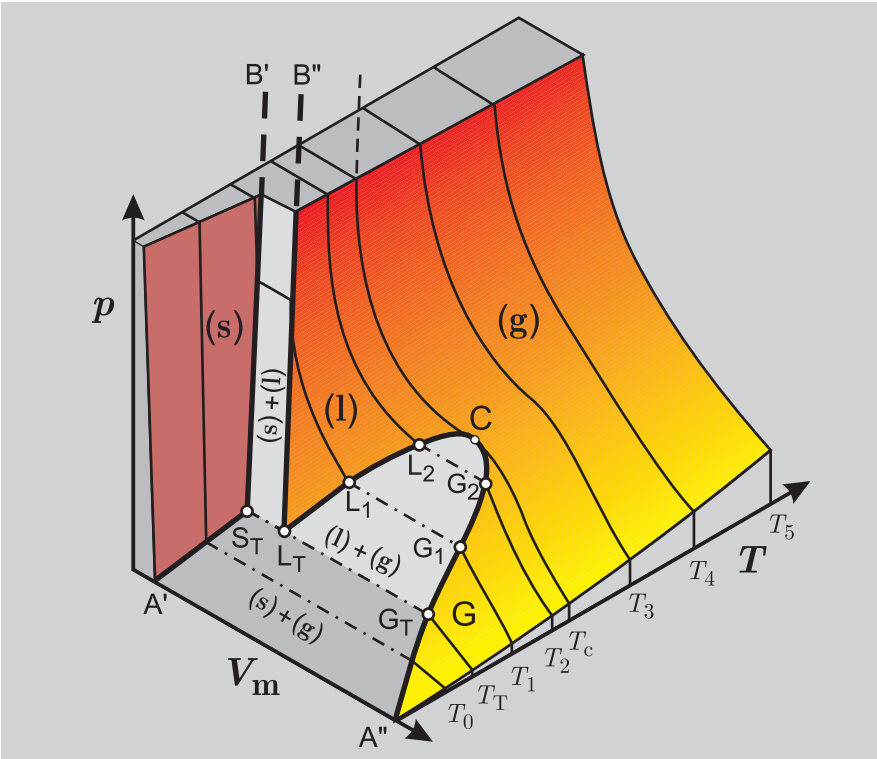
$$\beta_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2.5}$$

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, $p = p(T, V_\mathrm{m})$. Tato funkce je pro reálný systém obsahující pouze jednu složku velmi složitou plochou, jak je patrno 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

[1] Výjimkou 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), T_0 až T_5, T_T, T_c: čáry konstantní teploty (izotermy)

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 $p \to 0$ se reálné plyny chovají jako plyn ideální, tzn. řídí se stavovou rovnicí ideálního plynu.

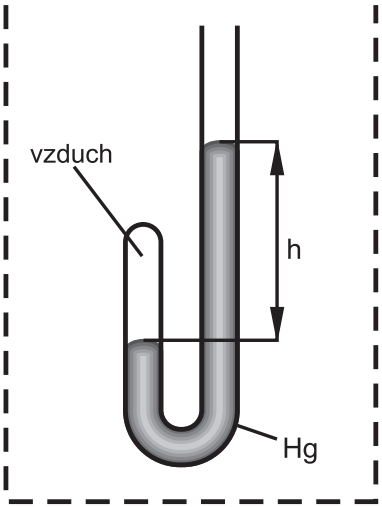
2.1.1 Stavová rovnice ideálního plynu

Stavovou rovnici ideálního plynu

$$pV = n\boldsymbol{R}T \tag{2.6}$$

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.

Boyle poměrně primitivním způsobem – viz obr. 2.2 – proměřoval stlačitelnost plynů při



Obr. 2.2: Boyleovo měření stlačitelnosti vzduchu

pokojových teplotách a došel k závěru, že platí

$$pV = \text{konst} \qquad [n, T] \tag{2.7}$$

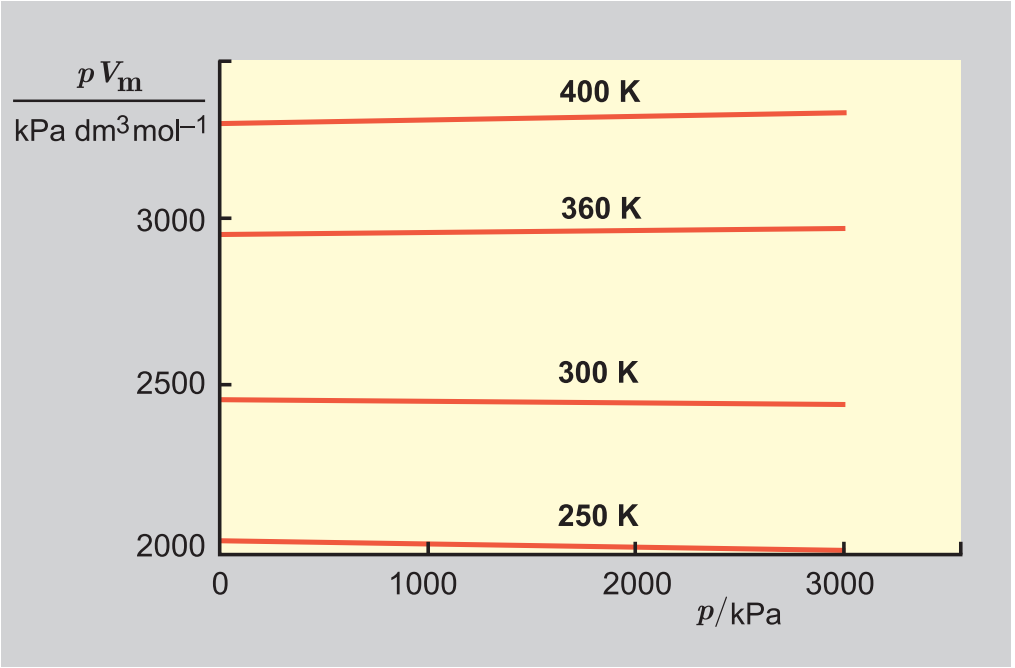
tj. součin tlaku a objemu plynu je při konstantní teplotě a látkovém množství (to naznačují symboly v hranaté závorce) nezávislý na tlaku či objemu. Vztah (2.7) můžeme také psát ve tvaru

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

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

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

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

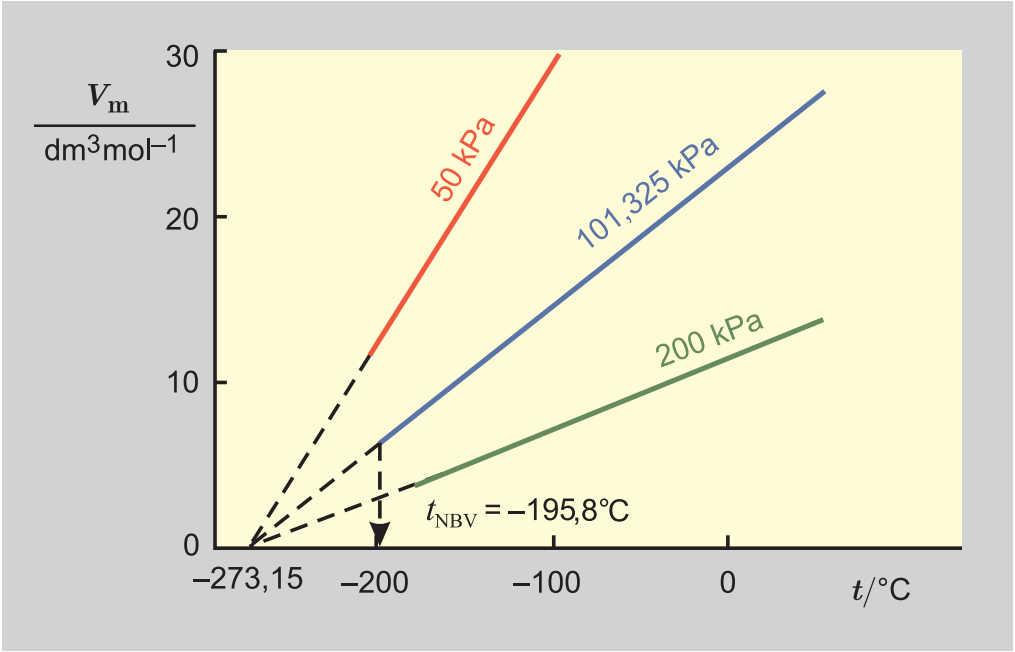


Obr. 2.3: Závislost pV_m na p u dusíku pro několik teplot. Při teplotách 300 až 360 K je Boyleův zákon splněn v širokém rozsahu tlaků

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 °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.

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

kde t je teplota vyjádřená v °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



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

chyb stejná. Podle současných poznatků má hodnotu

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

Pomocí této veličiny je možno poslední vztah psát ve tvaru

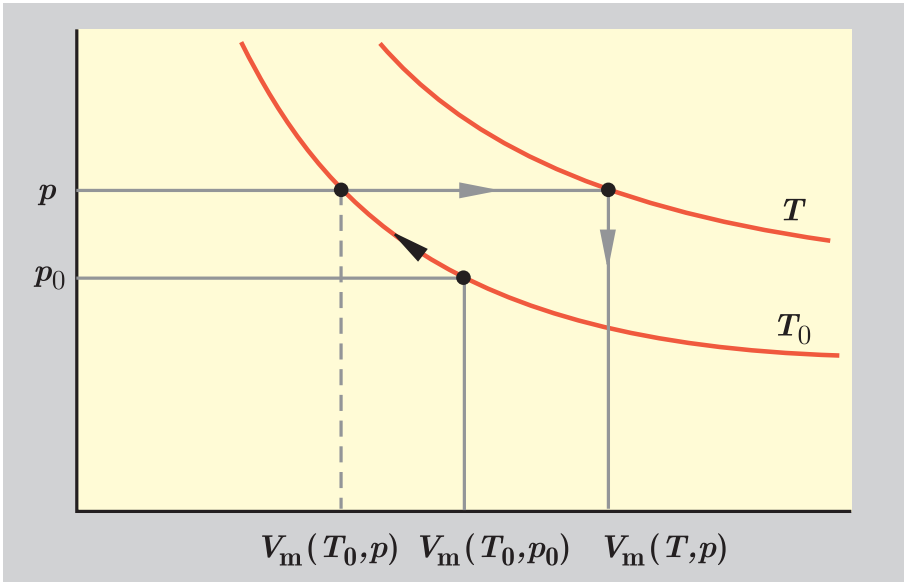
$$V = V_0\left(1 + \frac{t}{273{,}15}\right) = V_0\frac{t + 273{,}15}{273{,}15} \tag{2.8}$$

Zavedeme-li novou teplotní stupnici s teplotou

$$T = t + 273{,}15$$

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

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{273{,}15} = \text{konst} \qquad [n, p] \tag{2.9}$$



Obr. 2.5: K odvození stavové rovnice ideálního plynu

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. $T_0 = 273{,}15\,\mathrm{K}$) a atmosférického tlaku $p_0 = 101{,}325\,\mathrm{kPa}$ (tyto podmínky se často nazývají **normální**) objem rovný $V_\mathrm{m}(T_0, p_0) = 22{,}414\,\mathrm{dm}^3$. 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 $V_\mathrm{m}(T_0, p)$ – viz obr. 2.5, který představuje objem jednoho molu plynu při teplotě T_0 a hledaném tlaku p,

$$V_\mathrm{m}(T_0, p) = \frac{p_0}{p} V_\mathrm{m}(T_0, p_0)$$

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

$$V_\mathrm{m}(T, p) = \frac{T}{T_0} V_\mathrm{m}(T_0, p) = \frac{T}{p} \frac{p_0 V_\mathrm{m}(T_0, p_0)}{T_0}$$

Tabulka 2.1: Hodnoty plynové konstanty $\boldsymbol{R}$

teplota	látkové množství	tlak	objem	$\boldsymbol{R}$
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

$$pV_\mathrm{m} = \boldsymbol{R}T \tag{2.10}$$

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

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

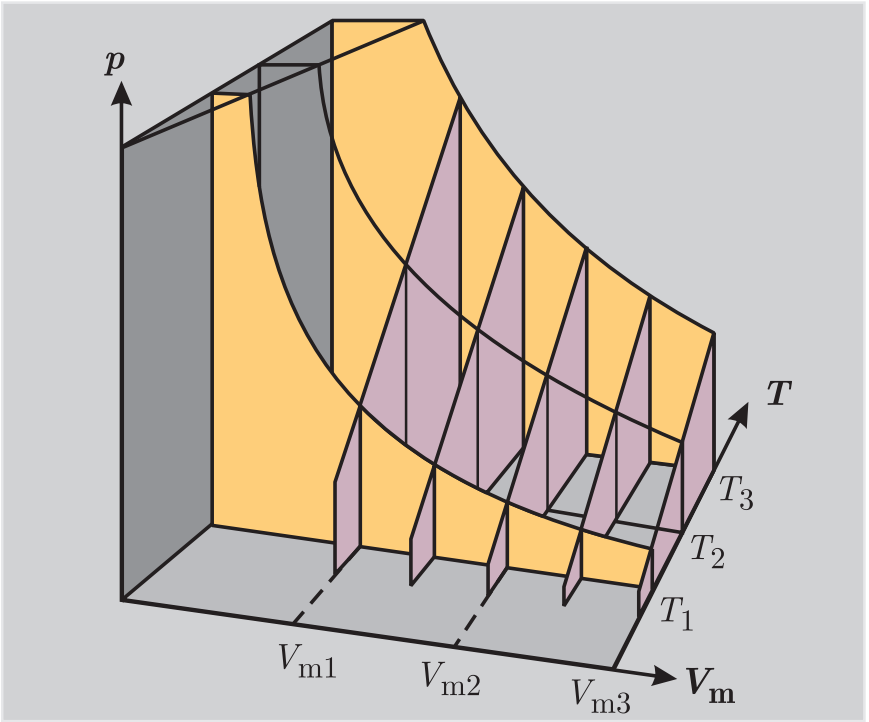
Číselná hodnota plynové konstanty závisí na jednotkách použitých pro tlak, objem, teplotu a látkové množství. Nejběžnější hodnoty plynové konstanty uvádíme v tabulce 2.1.

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

$$p = \frac{\boldsymbol{R}T}{V_\mathrm{m}}$$

zobrazenou na obrázku 2.6.

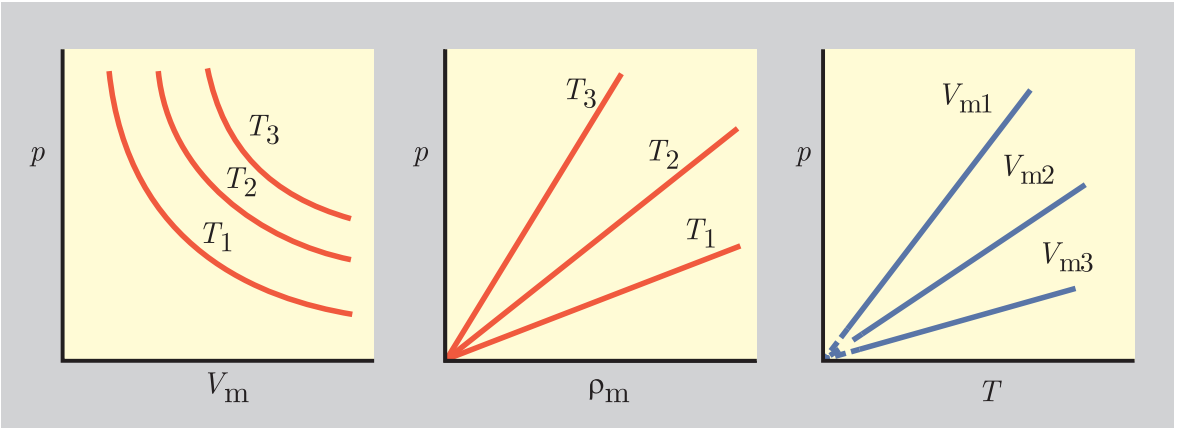
[2] Též univerzální nebo molární plynová konstanta.



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

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 $p = 100\,\mathrm{kPa}$ 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 rovnoosé hyperboly ($p = k/V_\mathrm{m}$, $k = \boldsymbol{R}T$) a lze je zobrazit v dvourozměrném grafu (p–V_m diagram), jak je ukázáno



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 ($V_{\mathrm{m}1} < V_{\mathrm{m}2} < V_{\mathrm{m}3}$)

na obr. 2.7. V některých případech je vhodnější místo molárního objemu používat hustotu látkového množství, $\rho_\mathrm{m} = 1/V_\mathrm{m}$. Pak $p = \rho_\mathrm{m}\boldsymbol{R}T$ a geometrickým zobrazením izoterem jsou polopřímky (obr. 2.7, p–ρ_m diagram).

Podobně lze vést plochou na obr. 2.6 řezy pro konstantní molární objemy a vzniklé čáry, izochory ($p = kT$, $k = \boldsymbol{R}/V_\mathrm{m}$), jsou rovněž polopřímkami (obr. 2.7, p–T diagram).

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

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

2.1.2 Stavové chování směsi ideálních plynů

Doposud jsme ve stavové rovnici ideálního plynu (2.6), příp. (2.10) s $V_\mathrm{m} = V/n$, 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

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

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 $p_i = n_i\boldsymbol{R}T/V$ 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

$$p = \sum_{i=1}^{k} p_i \tag{2.13}$$

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

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i\boldsymbol{R}T/V}{n\boldsymbol{R}T/V} = \frac{n_i}{n} = x_i \tag{2.14}$$

a tedy

$$p_i = x_i p \tag{2.15}$$

Pro objem směsi ideálních plynů lze psát

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

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 $V_i = n_i\boldsymbol{R}T/p$ všech složek

$$V = \sum_{i=1}^{k} V_i \tag{2.17}$$

Vztah (2.17) je matematickým vyjádřením **Amagatova zákona**. Za povšimnutí stojí, že v případě směsi ideálních plynů jsou parciální molární objemy[3] všech složek směsi $V_{\mathrm{m}i} = V_i/n_i = \boldsymbol{R}T/p$ stejné jako molární objem směsi $V_{\mathrm{m}} = V/n = \boldsymbol{R}T/p$.

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

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i \boldsymbol{R}T/p}{n\boldsymbol{R}T/p} = x_i \tag{2.18}$$

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.

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

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 odpudivými, 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 odpudivých 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 $V_\mathrm{m} - b$. Druhou korekcí 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 $\Delta p = a/V_\mathrm{m}^2$, kde a je konstanta představující vliv přitažlivých sil. Zahrneme-li tyto dvě korekce do stavové rovnice ideálního plynu, získáme van der Waalsovu stavovou rovnici

$$\left(p + \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}\right)(V_\mathrm{m} - b) = \boldsymbol{R}T \tag{2.19}$$

Dosadíme-li do rovnice (2.19) za molární objem $V_\mathrm{m} = V/n$, pak po úpravě získáme van der Waalsovu rovnici ve tvaru

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

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**

$$z = \frac{pV}{n\boldsymbol{R}T} = \frac{pV_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T}$$

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

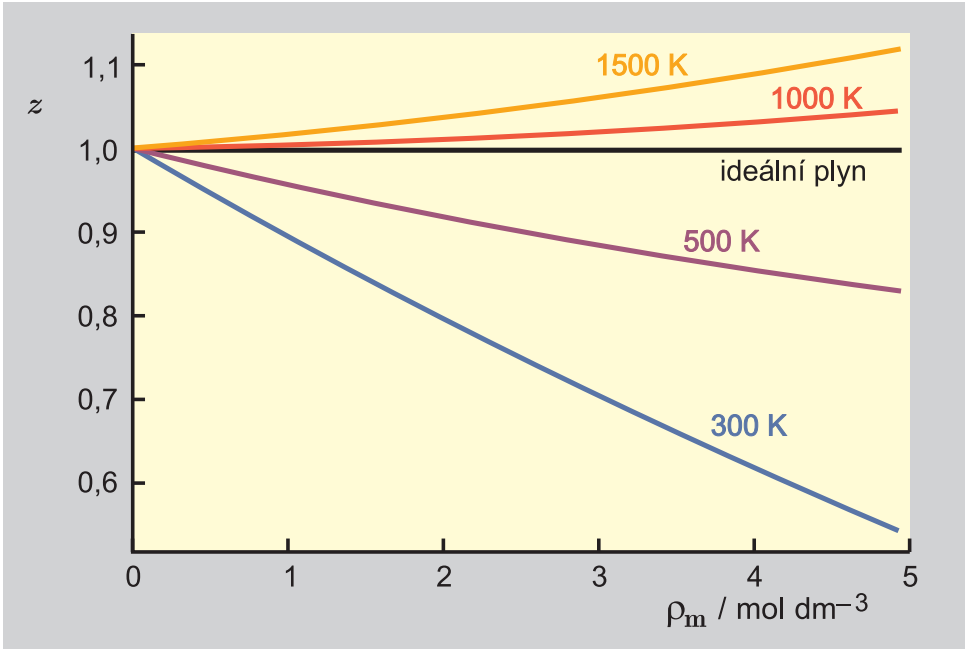
$$z = \frac{V_\mathrm{m}}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{\boldsymbol{R}TV_\mathrm{m}} = \frac{1}{1 - b\rho_\mathrm{m}} - \frac{a\rho_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T} \tag{2.21}$$

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

$$\lim_{V_\mathrm{m}\to\infty} z = \lim_{\rho_\mathrm{m}\to 0} z = 1$$

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.

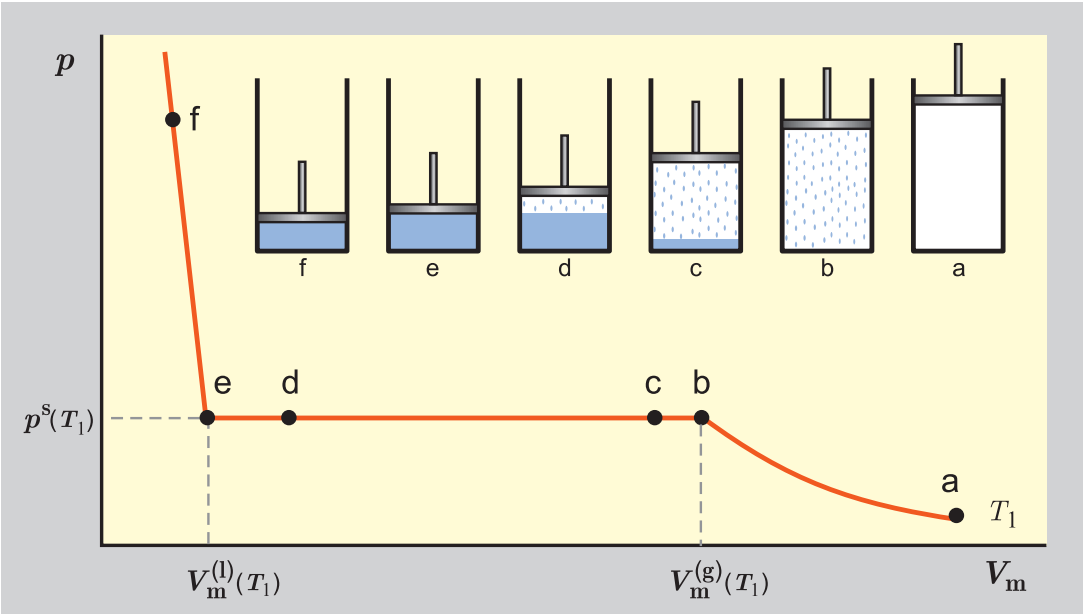


Obr. 2.8: Závislost kompresibilitního faktoru oxidu uhličitého na hustotě látkového množství, $\rho_\mathrm{m} = 1/V_\mathrm{m}$, pro čtyři teploty. Vypočteno podle rov. (2.21) s $a = 0{,}365\,281\,\mathrm{Pa\,m^6\,mol^{-2}}$ a $b = 4{,}279\,84 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$

2.2.2 Kondenzace plynů a kritický bod

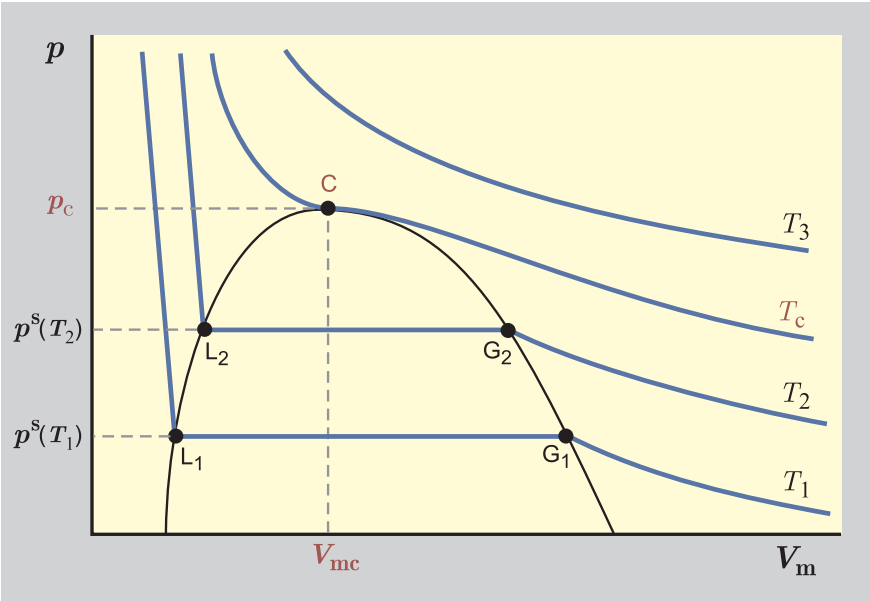
Zatím jsme se zabývali chováním látek v plynném stavu, tj. chováním látek při relativně vysokých teplotách, eventuálně nízkých tlacích. Při nižších teplotách dochází za vyšších tlaků ke kondenzaci plynů, což je jev, který stavová rovnice ideálního plynu nedokáže popsat. Abychom si tento fenomén přiblížili, 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 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 $p = f(V_\mathrm{m})$.



Obr. 2.9: Izotermické stlačování ve válci s pohyblivým pístem

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 kapalné 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. Kapalné 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

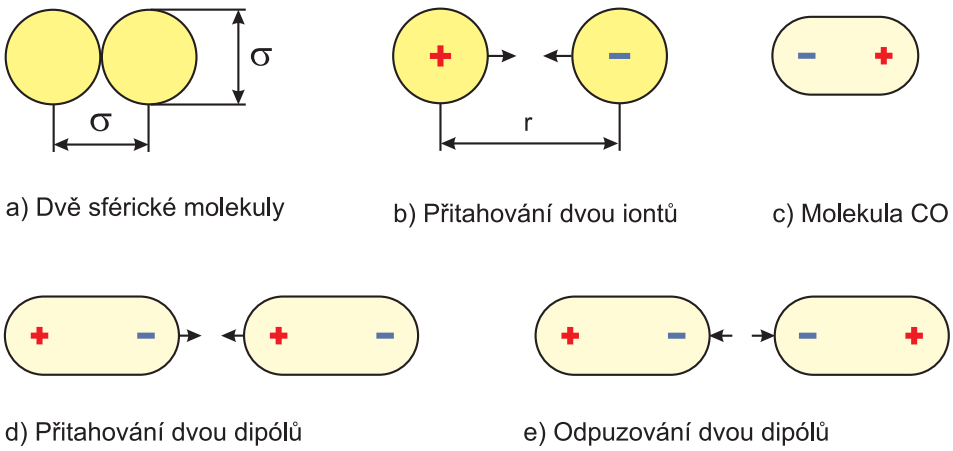


Obr. 2.10: Opakování pokusu z obr. 2.9 při několika teplotách

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 kapalné 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 kapalné fáze ($n^{(g)}$ 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,



Obr. 2.11: Různé typy molekul a jejich vzájemné působení.

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 **permanentními 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.

2.2.3 *Mezimolekulární síly*

V oddíle 2.2.1 bylo stručně nastíněno, jak van der Waals využil představy o mezimolekulárních interakcích (vzájemné silové působení molekul) pro navození své slavné stavové rovnice. Zde se na původ a charakter tohoto silového působení podíváme poněkud podrobněji. Ještě podrobnější výklad naleznete v kap. 13.

Podle stavové rovnice ideálního plynu přísluší danému látkovému množství plynu při aktuálních hodnotách teploty a tlaku určitý objem. Při zvyšování tlaku by měl plyn nabýt libovolně malé hodnoty objemu. Toto chování by odpovídalo modelu ideálního plynu, podle něhož na molekuly plynu můžeme pohlížet jako na bodové částice bez vlastního objemu. Skutečnost je však taková, že molekuly mají určitý objem. V první aproximaci můžeme molekuly považovat za koule o průměru σ, který budeme označovat jako kolizní (= při srážkách účinný), viz obr. 2.11a. Tato představa je celkem oprávněná u vzácných plynů, avšak je používána i u nesférických molekul, kde na hodnotu σ pohlížíme jako na určitou průměrnou hodnotu. Kdybychom chtěli dvě molekuly přiblížit na vzdálenost středů $r < \sigma$, došlo by k překrývání elektronových obalů obou molekul. Tato skutečnost má za následek vznik velké odpudivé síly, která brání dalšímu přibližování.

Vedle odpudivých sil působí mezi molekulami i přitažlivé síly, které jsou rovněž elektrické povahy. Z fyziky je známo, že mezi opačnými elektrickými náboji q_+ a q_- (viz obr. 2.11b) působí podle Coulombova zákona síla

$$F_{\text{přit}} = -\frac{q_+ q_-}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_\text{r} r^2} = \frac{k_2}{r^2} \tag{2.22}$$

kde ε_0 je permitivita vakua a ε_r je relativní permitivita. V tomto případě je přitažlivá síla nepřímo úměrná druhé mocnině vzdálenosti.

Pokud neuvažujeme plazma anebo roztoky elektrolytů, jsou molekuly elektroneutrální a vztah (2.22) aplikovat nelze. U naprosté většiny molekul však elektronová hustota v elektronovém obalu není všude stejná a molekula se navenek projevuje jako permanentní dipól (viz obr. 2.11c) nebo časově proměnný dipól.

Např. v molekule CO je u kyslíkového atomu trvale větší hustota elektronů než u uhlíkového atomu a tato molekula má tudíž permanentní dipól. Vzájemné působení dvou permanentních dipólů (viz obr. 2.11d,e) závisí nejen na jejich vzdálenosti r, ale i na vzájemné orientaci. Na obr. 2.11d,e jsou zakresleny dvě extrémní polohy. Při uvažování všech poloh a větších vzdáleností dipólů je možno ukázat, že u takových molekul převažuje vzájemná přitažlivá síla mezi těmito molekulami.

Další důležitý typ vzájemného působení představuje interakce molekuly s permanentním dipólem (CO) s nepolární molekulou (Ar), která nemá permanentní dipólový moment (obr. 2.12). Na první pohled by se mohlo zdát, že takové molekuly na sebe navzájem působit nebudou. Skutečnost je ovšem taková, že permanentní dipól kolem sebe vytváří elektrické pole, které v sousední, navenek elektroneutrální molekule způsobí rozvrstvení náboje. V takovém případě

Obr. 2.12: Vzájemné působení dipólu a nepolární molekuly.

říkáme, že se molekula polarizuje. Je možno opět ukázat, že i mezi takovými molekulami převládají při větších vzdálenostech přitažlivé síly.

Důležitým mezníkem v poznání vzájemného působení molekul bylo Londonovo vysvětlení vzájemné interakce molekul, které nemají permanentní dipól. London ukázal, že i u těchto molekul či atomů není elektronová hustota v daném okamžiku v celém elektronovém obalu atomu všude stejná. Tato nestejná hustota v daném okamžiku se projevuje navenek jako elektrický dipól, který v sousední molekule opět indukuje, stejně jako v předcházejícím případě (kdy to však byl dipól permanentní), opačně nabitý dipól a výsledkem je vzájemné přitahování molekul. Takto vzniklá síla se označuje jako **disperzní** nebo **Londonova**.

Porovnáme-li fyzikální vlastnosti argonu a oxidu uhelnatého, zjistíme, že mezi chováním těchto látek není příliš velký rozdíl. Usuzujeme proto, že disperzní síly hrají v případě CO a podobných látek nezanedbatelnou roli.

Výsledná síla mezi dvěma molekulami je vektorovým součtem přitažlivých a odpudivých sil. Při znalosti této síly a její závislosti na mezimolekulární vzdálenosti můžeme pomocí postupů, které vypracovala statistická termodynamika, viz odd. 13.3, odvodit exaktním způsobem stavovou rovnici pro reálný plyn. Tento postup však naráží na značné matematické potíže, které se stále ještě nepodařilo zvládnout. V praxi se dosud častěji používají stavové rovnice, které byly odvozeny na základě kvalitativních představ o mezimolekulárních silách anebo jejich empiricky vylepšené modifikace.

2.2.4 *Stavové rovnice reálných plynů*

Stavové chování látek lze podchytit různým způsobem (tabulkou, diagramem, analytickým vztahem). Jedním z nejracionálnějších způsobů (zvláště v současné éře počítačů) je analytický vztah (2.2) $f(p, T, V_\mathrm{m}) = 0$ (příp. pro směs plynů $f(p, T, V_\mathrm{m}, \vec{x}) = 0$, kde další proměnnou je

složení směsi), který v užším slova smyslu označujeme jako stavovou rovnici. V dalším textu uvádíme několik typických stavových rovnic pro popis stavového chování reálných plynů.

2.2.4.1 *Stavové rovnice van der Waalsova typu*

Navození a několik ekvivalentních tvarů **van der Waalsovy stavové rovnice** jsme již uvedli v oddíle 2.2.1 (rovnice (2.19)–(2.21)). Byla první úspěšnou stavovou rovnicí, která dokázala kvalitativně, a do značné míry i kvantitativně, správně popsat chování plynů za vyšších tlaků včetně kondenzace plynů. Rovnice obsahuje dvě konstanty, a a b, charakteristické pro danou látku. Jejich hodnoty se v praxi určují na základě znalosti kritické teploty a kritického tlaku ze vztahů (podrobněji viz oddíl 2.2.5)

$$a = \frac{27}{64}\,\frac{\boldsymbol{R}^2 T_\mathrm{c}^2}{p_\mathrm{c}} \qquad\qquad b = \frac{1}{8}\,\frac{\boldsymbol{R} T_\mathrm{c}}{p_\mathrm{c}} \tag{2.23}$$

Kritický molární objem je dán vztahem $V_{\mathrm{m,c}} = (3/8)\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}/p_\mathrm{c}$, z čehož plyne pro kritický kompresibilitní faktor hodnota $z_\mathrm{c} = (3/8) = 0{,}375$ (viz rovnice 2.52). Toto je hodnota značně vyšší než jsou experimentální hodnoty (viz tabulka 2.3 v oddíle 2.2.5). V tab. 2.2 uvádíme konstanty a, b pro některé běžné plyny.

Malou úpravou rovnice (2.19) (vynásobením V_m^2, roznásobením závorek a anulováním pravé strany) získáme rovnici

$$V_\mathrm{m}^3 p - V_\mathrm{m}^2(pb + \boldsymbol{R}T) + V_\mathrm{m} a - ab = 0 \tag{2.24}$$

která je rovnicí třetího stupně vůči objemu. Rovnice (2.24) má sice tři kořeny (uvažujeme-li i případnou dvojici komplexně sdružených kořenů a počítáme-li každý reálný kořen tolikrát, jaká je jeho násobnost), avšak pro praktické účely nás zajímají pouze reálná řešení splňující podmínku $V_\mathrm{m} > b$. Potom mohou nastat následující dva případy:

a) jeden reálný kořen,
b) tři reálné kořeny (nemusí být různé!).

Jak bude uvedeno dále (viz oddíl 2.2.5), první případ nastává vždy při teplotách vyšších, než je teplota kritická. V kritickém bodě dostáváme jeden kořen, ale trojnásobný. Při teplotách pod kritickou teplotou dostáváme tři reálné kořeny.

Největší význam van der Waalsovy stavové rovnice spočívá v kvalitativně správném popisu stavového chování plynné a kapalné fáze. Kvantitativní shoda, zvláště za vyšších tlaků, je již

Tabulka 2.2: Konstanty van der Waalsovy rovnice a, b vypočtené na základě kritických veličin (hodnoty kritických veličin viz tabulka 2.3 v oddíle 2.2.5)

Látka	$a \cdot 10^3/(\,\mathrm{Pa\,m^6\,mol^{-2}})$ $a \cdot 10^{-3}/(\,\mathrm{MPa\,cm^6\,mol^{-2}})$	$b \cdot 10^6/(\,\mathrm{m^3\,mol^{-1}})$ $b/(\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}})$
Argon	136,17	32,18
Vodík	24,78	26,60
Dusík	137,00	38,69
Kyslík	138,17	31,86
Oxid uhelnatý	147,22	39,48
Oxid uhličitý	365,28	42,80
Voda	553,50	30,48
Methan	230,26	43,06
Ethan	557,97	65,13
Ethylen	461,32	58,23
Propan	938,91	90,48
Butan	1388,60	116,39

méně uspokojivá. Ve snaze dosáhnout lepší shody se skutečností byla navržena celá řada stavových rovnic, jejichž tvar vychází z rovnice van der Waalsovy. Z těchto rovnic našla v chemicko-inženýrské praxi největší oblibu **Redlichova-Kwongova stavová rovnice**, kterou Redlich s Kwongem navrhli v r. 1949

$$\left(p + \frac{a}{T^{1/2}V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m}+b)}\right)(V_\mathrm{m}-b) = \boldsymbol{R}T \quad \text{nebo} \quad p = \frac{\boldsymbol{R}T}{V_\mathrm{m}-b} - \frac{a}{T^{1/2}V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m}+b)} \tag{2.25}$$

Můžeme ji také psát ve tvaru

$$z = \frac{pV_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T} = \frac{V_\mathrm{m}}{V_\mathrm{m}-b} - \frac{a}{\boldsymbol{R}T^{3/2}(V_\mathrm{m}+b)} = \frac{1}{1-b\rho_\mathrm{m}} - \frac{a\rho_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T^{3/2}(1+b\rho_\mathrm{m})} \tag{2.26}$$

kde $\rho_\mathrm{m} = 1/V_\mathrm{m}$ je hustota látkového množství. Konstanty a, b se určují podobně jako u van der Waalsovy rovnice na základě kritické teploty T_c a kritického tlaku p_c podle vztahů (způsob odvození je obdobný jako pro van der Waalsovu rovnici, viz oddíl 2.2.5)

$$a = 0{,}4275\frac{\boldsymbol{R}^2 T_\mathrm{c}^{5/2}}{p_\mathrm{c}} \qquad b = 0{,}0866\frac{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}}{p_\mathrm{c}} \tag{2.27}$$

Kritický molární objem je dán vztahem $V_\mathrm{mc} = (1/3)\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}/p_\mathrm{c}$, z čehož plyne pro kritický kompresibilitní faktor hodnota $z_\mathrm{c} = 1/3$. Ve srovnání s van der Waalsovou rovnicí je tato je hodnota blíže experimentálním hodnotám (viz tabulka 2.3 v oddíle 2.2.5). Redlichova-Kwongova rovnice se od van der Waalsovy rovnice liší složitějším tvarem členu představujícího vliv přitažlivých sil. Pro výpočet objemu získáme rovněž kubickou rovnici. Redlichova-Kwongova rovnice byla často modifikována, z nejznámějších modifikací lze jmenovat úpravu Soaveho (Soaveho-Redlichova--Kwongova rovnice, SRK), ve které je uvažována teplotní závislost parametru a (parametru proto, že v tomto případě již není konstantní).

2.2.4.2 *Další stavové rovnice*

Výše zmíněné stavové rovnice obsahují dvě konstanty charakteristické pro každou látku. Zvýšení přesnosti popisu stavového chování či rozšíření zejména tlakového intervalu použití vyžaduje složitější stavové rovnice, obvykle s větším počtem konstant.

Benedictova-Webbova-Rubinova rovnice je příkladem složitější stavové rovnice obsahující celkem osm konstant.

$$\begin{aligned} z = \frac{pV_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T} &= 1 + \left(B_0 - \frac{A_0}{\boldsymbol{R}T} - \frac{C_0}{\boldsymbol{R}T^3}\right)\frac{1}{V_\mathrm{m}} + \left(b - \frac{a}{\boldsymbol{R}T}\right)\frac{1}{V_\mathrm{m}^2} + \frac{\alpha a}{\boldsymbol{R}TV_\mathrm{m}^5} + \\ &+ \frac{c}{\boldsymbol{R}T^3V_\mathrm{m}^2}\left(1 + \frac{\gamma}{V_\mathrm{m}^2}\right)\exp\left(-\frac{\gamma}{V_\mathrm{m}^2}\right) \end{aligned} \tag{2.28}$$

Konstanty (A_0, B_0, C_0, a, b, c, α, γ) se určují na základě experimentálních dat o stavovém chování a jsou známé pro asi 50 látek. Tato stavová rovnice, případně její ještě komplikovanější modifikace, slouží k přesnému popisu stavového chování čistých plynů a plynných směsí.

Viriální stavové rovnice Kamerlingh-Onnes (známý více jako objevitel supravodivosti) navrhl ke korelaci dat o stavovém chování viriální (mocninovou) závislost kompresibilitního faktoru na objemu. Odvození (do B) a předpoklady platnosti najdete v odd. 13.3.3. Zapíšeme ji ve tvaru, v jakém se používá v současné době ($\rho_\mathrm{m} = 1/V_\mathrm{m}$)

$$z = \frac{pV_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T} = 1 + \frac{B}{V_\mathrm{m}} + \frac{C}{V_\mathrm{m}^2} + \frac{D}{V_\mathrm{m}^3} + \cdots = 1 + B\rho_\mathrm{m} + C\rho_\mathrm{m}^2 + D\rho_\mathrm{m}^3 + \cdots \tag{2.29}$$

Jako viriální rovnice se také označuje rozvoj v tlaku (tlaková viriální rovnice)

$$z = \frac{pV_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T} = 1 + \frac{p}{\boldsymbol{R}T}\left(B' + C'p + D'p^2 + \cdots\right) \tag{2.30}$$

Veličiny B, B' resp. C, C', ... se nazývají druhý, resp. třetí viriální koeficient, atd. U čistých látek závisejí tyto viriální koeficienty pouze na teplotě. Na obr. 2.13 uvádíme pro některé látky závislost druhého viriálního koeficientu na teplotě.

Pro druhé viriální koeficienty B a B' je možno ukázat, že platí

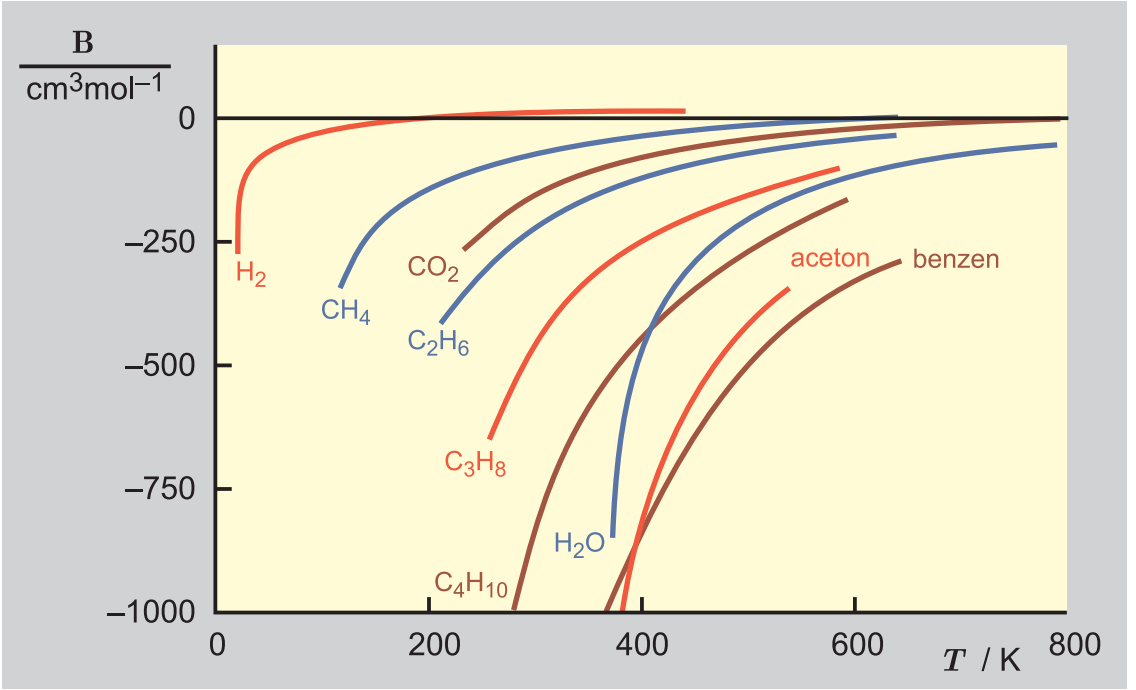
$$B = B' \tag{2.31}$$

Vztahy mezi vyššími viriálními koeficienty vystupujícími v rovnicích (2.29) a (2.30) jsou komplikovanější.

Počet členů (viriálních koeficientů), které pro vystižení stavového chování musíme použít, závisí na teplotě, tlakovém rozsahu a požadované přesnosti. Ze vztahu (2.30) je zřejmé, že veličina $B/(\boldsymbol{R}T)$ udává za nízkého tlaku (kde příspěvky zbývajících členů můžeme zanedbat) směrnici v závislosti $z = z(p)$. V grafu $z = z(\rho_m)$ (viz např. obr. 2.8 v oddíle 2.2.1) je za nízkých hustot směrnice přímo rovna druhému viriálnímu koeficientu B (viz vztah 2.32 níže). Z obr. 2.13 plyne, že při nízkých teplotách je $B < 0$ a při velmi vysokých naopak $B > 0$. Teplota, při které je druhý viriální koeficient nulový, splňuje podmínku $\lim_{p\to 0}(\partial z/\partial p)_T = 0$ a byla v oddíle 2.1.1 označena jako Boyleova teplota T_B.

Každou stavovou rovnici lze převést do tvaru viriální stavové rovnice. Z rovnice 2.29 lze snadno odvodit, že

$$B = \lim_{\rho_\mathrm{m}\to 0}\left(\frac{\partial z}{\partial \rho_\mathrm{m}}\right)_T \qquad C = \frac{1}{2}\lim_{\rho_\mathrm{m}\to 0}\left(\frac{\partial^2 z}{\partial \rho_\mathrm{m}^2}\right)_T \tag{2.32}$$



Obr. 2.13: Závislost druhého viriálního koeficientu B na teplotě pro některé látky.

(pokuste se odvodit vztahy pro vyšší viriální koeficienty D, $E, \ldots$).

Odvodíme si nyní vztah pro druhý viriální koeficient z van der Waalsovy stavové rovnice. Vyjdeme z van der Waalsovy rovnice zapsané ve tvaru (2.21), tj.

$$z = \frac{1}{1 - b\rho_\mathrm{m}} - \frac{a\rho_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T} \quad \text{a tedy} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial \rho_\mathrm{m}}\right)_T = \frac{b}{(1 - b\rho_\mathrm{m})^2} - \frac{a}{\boldsymbol{R}T} \,.$$

Ze vztahu 2.32 pak dostaneme

$$B = \lim_{\rho_\mathrm{m} \to 0} \left(\frac{\partial z}{\partial \rho_\mathrm{m}}\right)_T = b - \frac{a}{\boldsymbol{R}T} \tag{2.33}$$

Pro Redlichovu-Kwongovu rovnici platí (dokažte!)

$$B = b - \frac{a}{\boldsymbol{R}T^{3/2}} \tag{2.34}$$

Boyleova teplota T_B, při které je druhý viriální koeficient nulový, je potom dána podle van der Waalsovy rovnice vztahem

$$T_\mathrm{B} = \frac{a}{\boldsymbol{R}b} = \frac{27}{64}\frac{\boldsymbol{R}^2 T_\mathrm{c}^2}{p_\mathrm{c}}\frac{8p_\mathrm{c}}{\boldsymbol{R}\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}} = \frac{27}{8}T_\mathrm{c} = 3{,}375\,T_\mathrm{c} \tag{2.35}$$

kde jsme dosadili za konstanty a, b z rovnic (2.23). Z rovnice (2.35) plyne, že Boyleova teplota více než třikrát převyšuje kritickou teplotu látek. Ve skutečnosti je poměr $T_\mathrm{B}/T_\mathrm{c}$ menší, než předpovídá van der Waalsova stavová rovnice. Např. podle Redlichovy-Kwongovy rovnice platí (pokuste se odvodit!) $T_\mathrm{B}/T_\mathrm{c} = 2{,}898$.

Význam viriální stavové rovnice a viriálních koeficientů, především druhých, se prudce zvýšil, když se podařilo odvodit vztahy, které spojují hodnotu viriálních koeficientů přímo s výslednou silou působící mezi molekulami, přičemž druhý viriální koeficient reprezentuje vzájemné interakce dvojic molekul (viz (13.40)), třetí viriální koeficient pak vzájemné interakce trojic molekul, atd. Podrobnější rozbor této problematiky je však již mimo rámec těchto skript.

2.2.4.3 *Výpočet objemu ze stavové rovnice*

V praxi se v případě stavového chování nejčastěji setkáváme s výpočtem objemu pro zadané hodnoty teploty, tlaku a příp. složení plynu. Tato úloha je bez problémů u stavové rovnice ideálního plynu (2.10) a u tlakového viriálního rozvoje (2.30). V případě objemového viriálního rozvoje (2.29) omezeného na druhý viriální koeficient získáme vzhledem k objemu kvadratickou rovnici a fyzikálnímu řešení odpovídá větší hodnota objemu ze získané dvojice (v případě, že rovnice má reálné řešení); pro ověření lze testovat splnění podmínky $(\partial p/\partial V)_T < 0$.

U van der Waalsovy stavové rovnice (totéž platí i pro Redlichovu-Kwongovu stavovou rovnici) získáme kubickou rovnici – viz (2.24), kterou můžeme řešit analyticky (tzv. goniometrické řešení rovnice 3. stupně). V případě komplikovanějších rovnic (např. Benedictova-Webbova-Rubinova rovnice) analytické řešení není možné. V takovém případě je nutno aplikovat numerické řešení (zkusmo, půlení intervalu, Newtonova metoda ap.). Dále si ukážeme použití Newtonovy metody, kterou můžeme aplikovat u kterékoliv stavové rovnice.

Z obr. 2.7 je zřejmé, že v případě ideálního plynu závislost $p = p(V_\mathrm{m})$ představuje rovnoosou hyperbolu, zatímco vztah $p = p(\rho_\mathrm{m})$ je přímkou procházející počátkem. Protože Newtonova metoda řešení funkce $f(x) = 0$ konverguje tím rychleji, čím více se daný graf funkce f blíží přímce, bude výhodnější při zadané teplotě a tlaku určovat nezávisle proměnnou ρ_m a nikoliv V_m. Aplikace této metody vychází v daném případě z upravené rovnice (2.20)

$$p = \frac{n\boldsymbol{R}T}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{\boldsymbol{R}T}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{V_\mathrm{m}^2} = \frac{\boldsymbol{R}T\rho_\mathrm{m}}{1 - b\rho_\mathrm{m}} - a\rho_\mathrm{m}^2 \tag{2.36}$$

z níž dostaneme

$$\frac{\boldsymbol{R}\tilde{T}\rho_\mathrm{m}}{1 - b\rho_\mathrm{m}} - a{\rho_\mathrm{m}}^2 - \tilde{p} = 0$$

kde $\tilde{p}$ a $\tilde{T}$ jsou zadané hodnoty tlaku a teploty. Pro výpočet budeme ještě potřebovat $(\partial p/\partial \rho_\mathrm{m})_T$, tj.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho_\mathrm{m}}\right)_T = \boldsymbol{R}T\frac{1 - b\rho_\mathrm{m} - \rho_\mathrm{m}(-b)}{(1 - b\rho_\mathrm{m})^2} - 2a\rho_\mathrm{m} = \frac{\boldsymbol{R}T}{(1 - b\rho_\mathrm{m})^2} - 2a\rho_\mathrm{m} \tag{2.37}$$

Rozvinutím tlaku v Taylorovu řadu v bodě $\rho_\mathrm{m} = \rho_\mathrm{m1}$ dostaneme

$$p = p_1 + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_\mathrm{m}}\right)\Delta\rho_\mathrm{m} = p_1 + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_\mathrm{m}}\right)(\rho_\mathrm{m2} - \rho_\mathrm{m1})$$

Protože požadujeme $p = \tilde{p}$, platí

$$\rho_\mathrm{m2} = \rho_\mathrm{m1} + \frac{\tilde{p} - p_1}{(\partial p/\partial \rho_\mathrm{m})_T} \tag{2.38}$$

kde p_1 a $(\partial p/\partial \rho_\mathrm{m})_T$ jsou hodnoty tlaku (vztah (2.36)) a jeho derivace (vztah (2.37)) vypočtené pro danou teplotu T a hustotu ρ_{m1}. Jako první aproximaci můžeme použít:

a) $\rho_\mathrm{m1} = p/(\boldsymbol{R}T)$ v případě, že chceme určit objem či hustotu v plynné fázi,
b) $\rho_\mathrm{m1} = 1/(1{,}5\,b)$ v případě výpočtu objemu kapalné fáze[4] (faktor 1,5 zaručuje fyzikálně smysluplnou hodnotu tlaku).

[4] Na tomto místě poněkud předběhneme výklad a budeme vycházet ze skutečnosti, že stavová rovnice popisuje jak chování plynné fáze, tak i fáze kapalné.

Příklad. Vypočtěte objem plynného a kapalného propanu při teplotě $\tilde{T} = 300$ K a tlaku $\tilde{p} = 1{,}0147\,\mathrm{MPa}$. K výpočtu použijte van der Waalsovu rovnici. Data: $T_\mathrm{c} = 369{,}83\,\mathrm{K}$, $p_\mathrm{c} = 4{,}248\,\mathrm{MPa}$.

Podle vztahu (2.23) určíme konstanty a, b (viz také tab. 2.2)

$$a = \frac{27}{64}\frac{\boldsymbol{R}^2 T_\mathrm{c}^2}{p_\mathrm{c}} = \frac{27}{64}\frac{(8{,}314\cdot 369{,}83)^2}{4{,}248} = 9{,}3891\cdot 10^5\,\mathrm{MPa\,cm^6\,mol^{-2}}$$

$$b = \frac{1}{8}\frac{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}}{p_\mathrm{c}} = \frac{1}{8}\frac{8{,}314\cdot 369{,}83}{4{,}248} = 90{,}48\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$$

a) Výpočet objemu plynného propanu

Použijeme-li pro určení první aproximace ρ_m1 ideální plyn, získáme

$$\rho_\mathrm{m1} = \frac{p}{\boldsymbol{R}T} = \frac{1{,}0147}{8{,}314\cdot 300} = 4{,}0681\cdot 10^{-4}\,\mathrm{mol\,cm^{-3}}$$

Dosazením této hodnoty do (2.36) a (2.37) obdržíme

$$p_1 = \frac{8{,}314\cdot 300\cdot 4{,}068\cdot 10^{-4}}{1-90{,}48\cdot 4{,}068\cdot 10^{-4}} - 9{,}389\cdot 10^5(4{,}068\cdot 10^{-4})^2 = 0{,}8981\,\mathrm{MPa}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho_\mathrm{m}}\right)_T = \frac{8{,}314\cdot 300}{(1-90{,}48\cdot 4{,}068\cdot 10^{-4})^2} - 2\cdot 9{,}389\cdot 10^5\cdot 4{,}068\cdot 10^{-4} = 1924{,}6\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$$

Další aproximaci ρ_m určíme ze vztahu (2.38)

$$\rho_{m2} = 4{,}068\cdot 10^{-4} + \frac{1{,}0147-0{,}8981}{1924{,}6} = 4{,}6738\cdot 10^{-4}\,\mathrm{mol\,cm^{-3}}$$

S touto hodnotou výpočet opakujeme. V jednotlivých krocích získáme tyto hodnoty:

iterace	$\rho_\mathrm{m}/(\,\mathrm{mol\,cm^{-3}})$	$p/\,\mathrm{MPa}$	$(\partial p/\partial\rho_\mathrm{m})_T/(\,\mathrm{J\,mol^{-1}})$
1	$4{,}068\cdot 10^{-4}$	0,8981	1924,6
2	$4{,}6738\cdot 10^{-4}$	1,0122	1871,9
3	$4{,}6874\cdot 10^{-4}$	1,0146987	1840,0

V třetí iteraci již dostáváme dostatečně dobrou shodu v tlaku a výpočet je ukončen: $V_m = 1/\rho_\mathrm{m} = 1/(4{,}6874\cdot 10^{-4}) = 2133{,}8\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$.

b) Výpočet objemu kapalné fáze

V tomto případě postupujeme stejně jako při výpočtu objemu plynné fáze. První aproximace ρ_m však musí ležet v té části izotermy, která odpovídá kapalině. Protože $V_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})}$ musí být větší než b, zvolíme dříve doporučenou (relativně hrubou) aproximaci

$$\rho_\mathrm{m1} = \frac{1}{1{,}5\,b} = \frac{1}{1{,}5 \cdot 90{,}48} = 7{,}3681 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol\,cm^{-3}}$$

Další výsledky jsou shrnuty v tabulce.

iterace	$\rho_\mathrm{m} \cdot 10^3/(\,\mathrm{mol\,cm^{-3}})$	$p/\,\mathrm{MPa}$	$(\partial p/\partial \rho_\mathrm{m})_T/(\,\mathrm{J\,mol^{-1}})$
1	7,3681	4,16070	8612,1
2	7,0028	1,62900	5430,0
3	6,88966	1,05985	4646,6
4	6,87994	1,01495	4582,9
5	6,87988	1,01474	

Je vidět, že v tomto případě je nutný větší počet iterací než při výpočtu objemu v plynné fázi: $V_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})} = 1/\rho_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})} = 1000/6{,}87988 = 145{,}35\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$. ■

Má-li být výpočet úspěšný, musí být splněny stále tyto podmínky (na tomto místě jsou přesně formulovány pouze pro van der Waalsovu rovnici):

1. V každém iteračním kroku musí platit $V_\mathsf{m} > b$, resp. $\rho_\mathsf{m} < 1/b$ a $(\partial p/\partial \rho_\mathsf{m})_T = -(\partial p/\partial V_\mathsf{m})_T > 0$.
2. Pokud je zadaná teplota podkritická, musí být splněno
   (a) při výpočtu objemu plynu
   $$1/\rho_\mathsf{m} = V_\mathsf{m} > (3/8)\boldsymbol{R}T_\mathsf{c}/p_\mathsf{c}$$
   (b) při výpočtu objemu kapalné fáze
   $$b < 1/\rho_\mathsf{m} = V_\mathsf{m} < (3/8)\boldsymbol{R}T_\mathsf{c}/p_\mathsf{c}$$
   (c) Pokud bychom se při některé iteraci dostali k bodu, ve kterém by nebyla splněna podmínka $(\partial p/\partial \rho_\mathsf{m}) > 0$, potom je nutné ρ_m patřičně zmenšit při výpočtu plynné fáze, zatímco při výpočtu kapalné fáze je nutné ρ_m patřičně zvětšit, aby tato podmínka byla splněna.

2.2.4.4 *Posouzení jednotlivých stavových rovnic*

Stavovou rovnici ideálního plynu používáme často pro její jednoduchost. Do tlaku 100 kPa se největší odchylky vyskytují v okolí normální teploty varu, kde dosahují maximálně 5%[5]. Při vyšších teplotách se tlakový rozsah použití zvětšuje a největší je kolem Boyleovy teploty.

Pro přesný popis za nižších tlaků se dává přednost viriální stavové rovnici s druhým viriálním koeficientem. Lze říci, že pod kritickou teplotou je možno tuto rovnici bez obav použít do tlaků 1000 kPa. Při vyšších teplotách se tento rozsah ještě zvětšuje a je největší kolem Boyleovy teploty.

Za vyšších tlaků se v chemicko-inženýrské praxi nejčastěji používá rovnice Redlichova-Kwongova a na jejím základě vzniklé varianty. Tyto rovnice dovolují, s výjimkou kritické oblasti, odhad kompresibilitního faktoru s přesností do 2 až 5%. Rovnice van der Waalsova v původní podobě má již jen historicko-pedagogický význam.

Pro velmi přesný popis stavového chování (včetně kapalné fáze) jsou určeny vícekonstantové rovnice. Ty však pro určení konstant vyžadují rozsáhlé experimentální podklady. Takové rovnice se potom používají i pro výpočet mnoha dalších veličin (entalpie, entropie, fázové rovnováhy apod.).

2.2.5 *Stavová rovnice a kritický bod*

Kvalitativní popis procesu přeměny plynu (páry) na kapalinu, tzn. kondenzace, příp. děje opačného, tedy přeměny kapaliny na plyn (páru), tzn. vypaření, byl uveden v oddíle 2.2.2. S vypařováním kapaliny či kondenzací plynu úzce souvisí i pojem kritického bodu vysvětlený tamtéž (viz rovněž obrázek 2.10). Pojmy kapalná fáze (kapalina), parní fáze (pára) a plynná fáze (plyn) je však třeba poněkud zpřesnit.

V těchto skriptech budeme používat tyto pojmy v následujícím smyslu:

Pod pojmem **kapalina** v užším slova smyslu u čisté látky budeme rozumět stav látky při $T < T_c$ a $p^{\text{tání}}(T) \geq p \geq p^{\text{s}}(T)$, kde $p^{\text{tání}}(T)$ je tlak odpovídající tání za dané teploty – blíže viz kapitola o fázových rovnováhách, $p^{\text{s}}(T)$ je tlak nasycených par. Na zjednodušeném obrázku 2.14 (nejsou v něm zakresleny křivky tání a tuhnutí) je to tedy plocha pod částí kritické izotermy nalevo od kritického bodu C a nad křivkou L_1, L_2, C. **Nasycená kapalina** je kapalinou ve

[5] Výjimkou jsou systémy, ve kterých probíhají chemické reakce, jako je tomu u organických kyselin apod.

výše uvedeném smyslu, avšak pro danou teplotu při tlaku nasycených par $p^{\mathrm{s}}(T)$; na obr. 2.14 je nasycená kapalina reprezentována křivkou, na níž leží body L_1, L_2, C.

Jako **plyn**, (někdy i jako **páru**) budeme označovat stav čisté látky, který splňuje některou z těchto podmínek:

a) $T > T_{\mathrm{c}}$, $p \in (0, p^{\mathrm{tání}}(T))$ (tento stav je označován jako plyn, tj. systém, který nelze izotermickým stlačením zkapalnit, na obr. 2.14 je to plocha nad kritickou izotermou),

b) $T < T_{\mathrm{c}}$, $p \in (0,\ p^{\mathrm{s}}(T))$ (tento stav je někdy označován jako pára, tj. systém, který lze izotermickým stlačením převést do kapalného stavu), kde $p^{\mathrm{s}}(T)$ je tlak nasycených par při dané teplotě. Na obrázku 2.14 je to tedy plocha pod částí kritické izotermy napravo od kritického bodu C a nad křivkou G_1, G_2, C. **Nasycená pára** je parou ve výše uvedeném smyslu, avšak pro danou teplotu při tlaku nasycených par $p^{\mathrm{s}}(T)$; na obr. 2.14 je nasycená pára reprezentována křivkou, na níž leží body G_1, G_2, C. Pokud nebudeme mít na mysli nasycenou páru, budou pojmy plyn a pára pod kritickou teplotou užívány často jako synonyma.

Bod L na obr. 2.14 odpovídá kapalné fázi za teploty T_1 a tlaku p_{L}, který je vyšší než odpovídající tlak nasycených par $p^{\mathrm{s}}(T_1)$ (jde o tzv. stlačenou kapalinu). Bod G na témže obrázku odpovídá parní (plynné) fázi za teploty T_1 a tlaku p_{G}, který je nižší než odpovídající tlak nasycených par $p^{\mathrm{s}}(T_1)$. Vycházíme-li z bodu G, můžeme se k bodu L dostat nekonečně mnoha způsoby. Jednu z možností představuje izotermické snižování objemu, tj. cesta podél izotermy T_1. Při této cestě (podrobněji viz oddíl 2.2.2) budeme v systému pozorovat nejprve vznik nasycené páry a počátek kondenzace (stav G_1). Při dalším zmenšování objemu se množství kapalné fáze zvyšuje na úkor množství fáze parní a tlak zůstává konstantní ($p^{\mathrm{s}}(T_1)$, úsečka G_1, L_1). V bodě L_1 vymizí parní fáze a dalším zmenšením objemu se systém dostane do stavu L. Podél této cesty budeme tedy v systému pozorovat přeměnu jedné fáze ve druhou, v systému uvidíme fázové rozhraní.

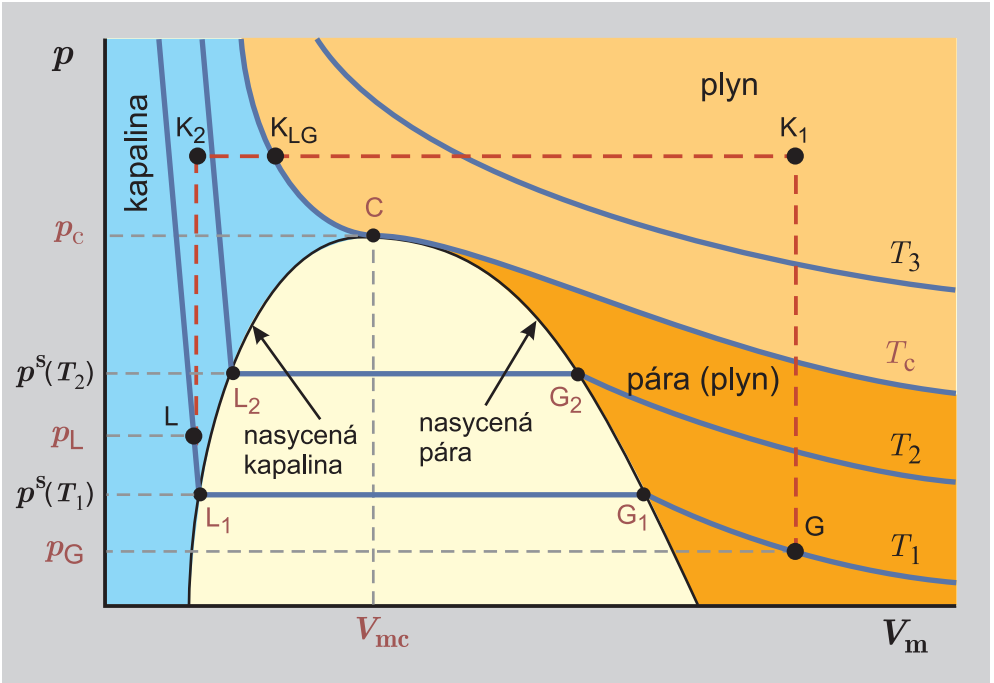
K bodu L se můžeme z bodu G, jak zjistil první Andrews r. 1869, dostat také tak, že půjdeme oklikou přes body K_1, K_2. Uvažovaný přechod se skládá ze tří částí:

a) zvýšení teploty za konstantního objemu z bodu G do K_1,

b) snížení teploty za konstantního tlaku z bodu K_1 do K_2,

c) snížení teploty za konstantního objemu z bodu K_2 do L.

Žádná část cesty G, K_1, K_{LG}, K_2, L neprochází heterogenní oblastí (oblast pod křivkou L_1, L_2, G, G_2, G_1). Systém bude stále homogenní a to i při přechodu kritické izotermy v bodě K_{LG} (z oblasti „plyn“ do oblasti „kapalina“), tzn. neuvidíme žádnou kondenzaci, žádné fázové



Obr. 2.14: K pojmům kapalina, pára, plyn (křivky tání a tuhnutí nejsou na obrázku zakresleny, úplný diagram stavového a fázového chování jednosložkového systému viz obr. 2.1)

rozhraní. Nemáme proto žádný důvod k domněnce, že se změnilo skupenství systému z plynného na kapalné, ačkoliv náš systém po dosažení stavu L můžeme izotermickým poklesem tlaku převést do stavu vroucí (nasycené) kapaliny (bod L_1), kdy se objeví bublinky parní fáze. Tato skutečnost vedla Andrewse k formulaci poznatku, podle kterého jsou plynný a kapalný stav jen zvláštní formy jednoho fluidního (tekutého) stavu. Přísně vzato, můžeme o plynu a kapalině mluvit jen v případě, kdy spolu koexistují v rovnováze.

V kritickém bodě splývají vlastnosti nasycené kapaliny a nasycené páry, tzn. body L a G splynou v jeden bod, který má pro každou látku charakteristické souřadnice: kritický tlak p_c, kritickou teplotu T_c a molární kritický objem V_{mc}. Kritické veličiny T_c,p_c,V_{mc} jsou důležité vlastnosti látek, které se stanovují experimentálně. Byly však vypracovány i příspěvkové metody pro jejich odhad. V tab. 2.3 uvádíme kritické veličiny pro několik nejdůležitějších látek. Povšimněte

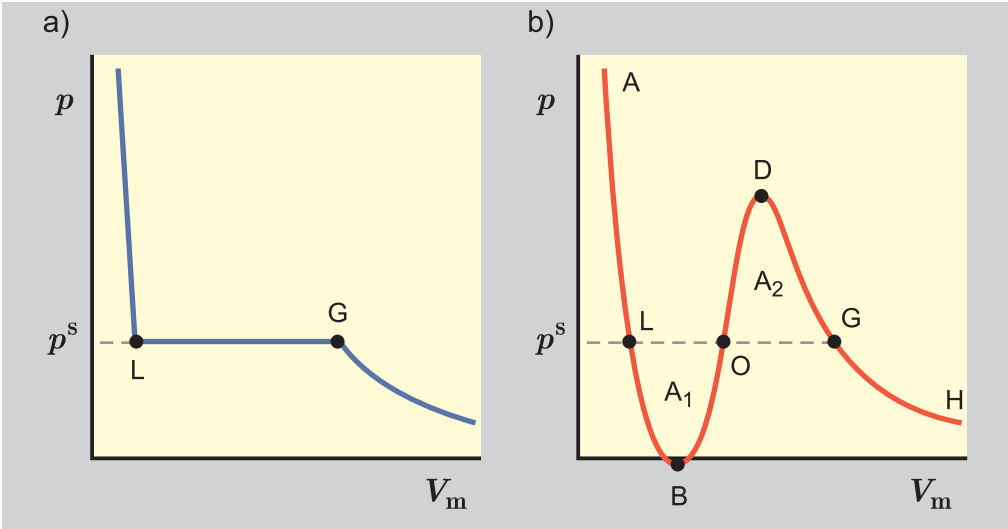
Tabulka 2.3: Kritické veličiny některých látek

Látka	T_c/K	p_c/MPa	$V_{mc}/(\mathrm{cm}^3\,\mathrm{mol}^{-1})$	$z_c = p_c V_{mc}/(\boldsymbol{R} T_c)$
Helium	5,188	0,227	57,80	0,3042
Argon	150,80	4,870	75,00	0,2923
Vodík	33,20	1,297	65,0	0,3054
Dusík	126,20	3,390	89,0	0,2877
Kyslík	154,58	5,043	73,37	0,2879
Chlor	416,95	7,991	122,9	0,2833
Oxid uhelnatý	132,91	3,499	93,0	0,2945
Oxid uhličitý	304,17	7,386	94,3	0,2754
Voda	647,14	22,064	55,95	0,2294
Methan	190,56	4,599	98,6	0,2862
Ethan	305,32	4,872	145,5	0,2792
Ethylen	282,34	5,039	130,0	0,2791
Propan	369,83	4,248	200,0	0,2763
Butan	425,12	3,796	255,0	0,2739

si, že odchylky od stavového chování ideálního plynu ($z = 1$) jsou v kritickém bodě značné, hodnoty z_c jsou méně než třetinové.

Při podkritické teplotě nedokáže stavová rovnice popsat závislost $p = p(V_m)$ mající v bodech, které představují fázový přechod (kondenzace, var), nespojitou první derivaci. Tuto závislost, která odpovídá experimentálně zjištěnému vztahu mezi tlakem a objemem při určité konstantní teplotě, ukazuje obr. 2.15a (srovnej též s obr. 2.9). Stavová rovnice aproximuje tento průběh esovitou křivkou schematicky zobrazenou na obr. 2.15b. Část AL odpovídá stlačené kapalině, část GH plynu za nízkých tlaků. Části LB a DG mají rovněž fyzikální význam a jsou do jisté míry experimentálně dostupné. Naproti tomu část BD (kde s rostoucím objemem roste také tlak za konstantní teploty, tzn. $(\partial p/\partial V_m)_T > 0$) experimentálně zjištěna nikdy nebyla[6].

[6] Je možno také ukázat, že tento průběh je v rozporu s rovnovážnými vlastnostmi systému.

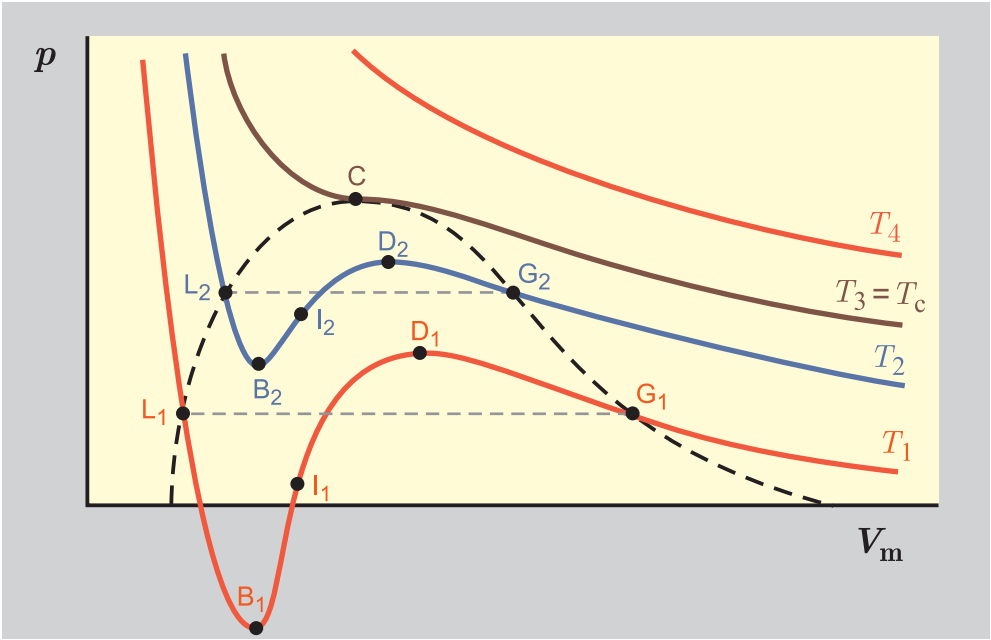


Obr. 2.15: Průběh podkritické izotermy: a) naměřený experimentálně u reálné látky, b) popsaný van der Waalsovou rovnicí

Některé anomální stavy je však možné realizovat. Např. při opatrném zahřívání velmi čisté kapaliny za konstantního tlaku lze dosáhnout vyšší teploty než odpovídá teplotě varu. Hovoříme pak o přehřáté kapalině a v chemické praxi se tento jev nazývá utajeným varem. Podobně úsek DG odpovídá přesycené páře, tedy páře při vyšším tlaku než je tlak nasycených par p^s. V praxi se existence přesycené páry využívá ve Wilsonově mlžné komoře, kde jinak neviditelná nabitá částice při svém pohybu vyvolává kondenzaci páry a droboučké vodní kapičky tím vytvářejí stopu – trajektorii nabité částice. Podobně jako ve Wilsonově komoře přesycená pára dovoluje sledovat pohyb elektricky nabitých částic, tak v bublinové komoře se naopak sleduje pohyb nabitých částic pomocí přehřáté kapaliny, přičemž podél dráhy částice se tvoří bublinky páry.

Stavová rovnice tudíž nepopisuje jen skutečné rovnovážné části izotermy AL a HG, ale za určitých podmínek dosažitelné nerovnovážné úseky LB a DG, které se označují jako **metastabilní**.

Hodnotu tlaku nasycených par p^s odpovídající dané teplotě (obr. 2.15b) určíme graficky tak, že izobara odpovídající tlaku p^s protíná van der Waalsovu izotermu tak, že plochy LBO (A_1) a ODG (A_2) jsou stejně velké. Tento postup je ve shodě s matematicky formulovanou podmínkou



Obr. 2.16: Nadkritická, kritická a podkritická izoterma u plynu, který se řídí van der Waalsovou rovnicí

známou jako Maxwellovo kritérium. To vyplývá z rovnosti chemických potenciálů v obou fázích (blíže viz kapitola o fázových rovnováhách).

Na obr. 2.16 jsou zakresleny dvě podkritické izotermy T_1 a T_2. Bod B_1 odpovídá lokálnímu minimu a bod D_1 odpovídá lokálnímu maximu na křivce $p = p(V_\mathrm{m})$ pro $T = T_1$ (izoterma T_1). Pro tyto body platí

$$\text{bod B}_1\ \text{(minimum):} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T = 0\,, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_\mathrm{m}^2}\right)_T > 0 \tag{2.39}$$

$$\text{bod D}_1\ \text{(maximum):} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T = 0\,, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_\mathrm{m}^2}\right)_T < 0 \tag{2.40}$$

V bodě I_1 je inflexní bod, v němž platí $(\partial^2 p/\partial V_\mathrm{m}^2)_T = 0$.

U izotermy T_2 platí pro body B_2, D_2 a I_2 analogické vztahy. Na kritické izotermě splývají nejen L a G, ale i body B, I a D v jediný, tzv. **kritický bod**, v němž musí platit současně podmínky

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_\mathrm{m}^2}\right)_T = 0 \tag{2.41}$$

Požadujeme-li dále, aby stavová rovnice popisovala i souřadnice kritického bodu, pak musí být splněna podmínka

$$p_\mathrm{c} = f(T_\mathrm{c}, V_\mathrm{mc}) \tag{2.42}$$

kde $p = f(T, V_\mathrm{m})$ představuje příslušnou stavovou rovnici. Vzhledem k tomu, že tlak na kritické izotermě monotonně klesá s rostoucím objemem, platí ještě

$$\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V_\mathrm{m}^3}\right)_T < 0 \tag{2.43}$$

Rovnice (2.41), které formuloval van der Waals, se využívají k určování konstant u jednoduchých stavových rovnic na základě kritických veličin. Postup si ukážeme na van der Waalsově stavové rovnici (2.36)

$$p = \frac{\boldsymbol{R}T}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}$$

První a druhá derivace tlaku podle objemu jsou rovny

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T = -\frac{\boldsymbol{R}T}{(V_\mathrm{m} - b)^2} + \frac{2a}{V_\mathrm{m}^3} \tag{2.44}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_\mathrm{m}^2}\right)_T = \frac{2\boldsymbol{R}T}{(V_\mathrm{m} - b)^3} - \frac{6a}{V_\mathrm{m}^4} \tag{2.45}$$

V kritickém bodě musí platit tyto rovnice

$$p_\mathrm{c} = \frac{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}}{V_\mathrm{mc} - b} - \frac{a}{V_\mathrm{mc}^2} \tag{2.46}$$

$$0 = -\frac{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}}{(V_\mathrm{mc} - b)^2} + \frac{2a}{V_\mathrm{mc}^3} \tag{2.47}$$

$$0 = \frac{2\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}}{(V_\mathrm{mc} - b)^3} - \frac{6a}{V_\mathrm{mc}^4} \tag{2.48}$$

Získali jsme tak tři rovnice pro dvě konstanty a, b. Vzhledem k tomu, že žádná z rovnic není lineární kombinací zbývajících dvou, dostáváme teoreticky tři různé páry konstant podle použité dvojice rovnic, které použijeme k vyčíslení a, b. Zbývající třetí rovnice splněna nebude.

Nejsnáze určíme konstanty a, b z rovnic (2.47) a (2.48). Jejich vydělením dostaneme

$$\frac{V_\mathrm{mc} - b}{2} = \frac{V_\mathrm{mc}}{3} \qquad \Longrightarrow \qquad b = \frac{V_\mathrm{mc}}{3} \tag{2.49}$$

Dosadíme-li tuto rovnici do (2.47), získáme po malé úpravě

$$a = \frac{9}{8}\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}V_\mathrm{mc} \tag{2.50}$$

Vztahy odvozené pro konstanty a, b můžeme použít ke zpětnému ověření platnosti rovnice (2.46). Po dosazení získáme

$$p_\mathrm{c} = \frac{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}}{(2/3)V_\mathrm{mc}} - \frac{9}{8}\frac{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}V_\mathrm{mc}}{V_\mathrm{mc}^2} = \frac{3}{8}\frac{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}}{V_\mathrm{mc}} \tag{2.51}$$

respektive

$$\frac{p_\mathrm{c}V_\mathrm{mc}}{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}} = (z_\mathrm{c})_\mathrm{v.d.W.} = \frac{3}{8} = 0{,}375 \tag{2.52}$$

Podle van der Waalsovy rovnice by tedy měl být kompresibilitní faktor v kritickém bodě pro všechny látky roven 0,375. Jak se můžeme přesvědčit v tab. 2.3, neodpovídá tento výsledek skutečnosti. Kritický kompresibilitní faktor se pohybuje v rozmezí od 0,2 do 0,3. Vzhledem k tomu, že křivka vymezující dvoufázovou oblast je v okolí kritického bodu velmi plochá a chyba v experimentálním určení kritického molárního objemu je tedy značná, používají se pro výpočet a, b jiné vztahy. Tyto získáme tak, že kritický objem ve vztazích (2.49) a (2.50) nahradíme hodnotou, kterou vypočteme ze vztahu (2.52), tj.

$$(V_\mathrm{mc})_\mathrm{v.d.W.} = \frac{3}{8}\frac{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}}{p_\mathrm{c}}$$

a konstanty a, b počítáme z rovic (viz rovnice (2.23))

$$a = \frac{9}{8}\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}(V_\mathrm{mc})_\mathrm{v.d.W.} = \frac{27}{64}\frac{\boldsymbol{R}^2T_\mathrm{c}^2}{p_\mathrm{c}}$$

$$b = \frac{1}{3}\,(V_{\mathrm{mc}})_{\mathrm{v.d.W.}} = \frac{1}{8}\,\frac{\boldsymbol{R}T_{\mathrm{c}}}{p_{\mathrm{c}}} \tag{2.53}$$

Použijeme-li pro konstanty tyto vztahy, potom podmínky (2.47) a (2.48) jsou splněny při kritické teplotě T_{c}, kritickém tlaku p_{c} a objemu $(V_{\mathrm{mc}})_{\mathrm{v.d.W.}}$, mezi nimiž platí vztah

$$(V_{\mathrm{mc}})_{\mathrm{v.d.W.}} = (3/8)\boldsymbol{R}T_{\mathrm{c}}/p_{\mathrm{c}} = (0{,}375/z_{\mathrm{c}})V_{\mathrm{mc,exp}}$$

kde $V_{\mathrm{mc,exp}}$ označuje experimentálně zjištěný molární kritický objem látky a $z_{\mathrm{c}} = p_{\mathrm{c}}V_{\mathrm{mc,exp}}/(\boldsymbol{R}T_{\mathrm{c}})$ je kompresibilitní faktor látky v kritickém bodě vypočtený z experimentálních dat.

Podobným způsobem byly získány vztahy i pro konstanty Redlichovy-Kwongovy rovnice (2.27). Odhad kritického kompresibilitního faktoru podle Redlichovy-Kwongovy rovnice je bližší skutečnosti ($z_{\mathrm{c,Redlich\text{-}Kwong}} = 1/3$). Pouze u rovnic, které obsahují alespoň tři konstanty, je možno v kritickém bodě splnit všechny tři podmínky (2.41) a (2.42).

2.2.6 *Teorém korespondujících stavů*

Kompresibilitní faktor je podle van der Waalsovy rovnice dán rovnicí

$$z = \frac{pV_{\mathrm{m}}}{\boldsymbol{R}T} = \frac{V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{m}} - b} - \frac{a}{\boldsymbol{R}TV_{\mathrm{m}}} \tag{2.54}$$

Dosadíme-li za konstanty a, b z rovnic (2.49) a (2.50), tj. $b = (1/3)V_{\mathrm{mc}}$, $a = (9/8)\boldsymbol{R}T_{\mathrm{c}}V_{\mathrm{mc}}$, získáme po malé úpravě vztah

$$z = \frac{3V_{\mathrm{m}}}{3V_{\mathrm{m}} - V_{\mathrm{mc}}} - \frac{9}{8}\frac{T_{\mathrm{c}}V_{\mathrm{mc}}}{TV_{\mathrm{m}}} \tag{2.55}$$

Ještě než budeme provádět další úpravy tohoto vztahu, zaveďme si tzv. redukované (bezrozměrné) proměnné[7]

$$T_{\mathrm{r}} = \frac{T}{T_{\mathrm{c}}} \qquad \text{resp.} \quad T = T_{\mathrm{r}}T_{\mathrm{c}} \tag{2.56}$$

[7] Horní index ^{NO} jsou iniciály autorů Nelsona a Oberta, kteří použili při konstrukci generalizovaného diagramu kompresibilitního faktoru (obr. 2.18) místo skutečného molárního kritického objemu V_{mc}, rov. (2.57), redukující veličinu $V_{\mathrm{mc}}^{\mathrm{NO}} = \boldsymbol{R}T_{\mathrm{c}}/p_{\mathrm{c}}$ (rov. (2.59)). Výhodou jejich postupu je skutečnost, že není nutné znát hodnotu molárního kritického objemu.

$$V_\mathrm{r} = \frac{V_\mathrm{m}}{V_\mathrm{mc}} \qquad \text{resp.} \quad V_\mathrm{m} = V_\mathrm{r} V_\mathrm{mc} \tag{2.57}$$

$$p_\mathrm{r} = \frac{p}{p_\mathrm{c}} \qquad \text{resp.} \quad p = p_\mathrm{r} p_\mathrm{c}, \tag{2.58}$$

$$V_\mathrm{r}^\mathrm{NO} = \frac{V_\mathrm{m}}{V_\mathrm{mc}^\mathrm{NO}} = \frac{V_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}/p_\mathrm{c}} = \frac{V_\mathrm{m} p_\mathrm{c}}{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}} \quad \text{resp.} \quad V_\mathrm{m} = V_\mathrm{r}^\mathrm{NO} \frac{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}}{p_\mathrm{c}} \tag{2.59}$$

Vyjádříme-li teplotu T a molární objem V_m pomocí redukované teploty T_r a redukovaného objemu V_r, dostaneme

$$z = \frac{3V_\mathrm{r}}{3V_\mathrm{r} - 1} - \frac{9}{8}\frac{1}{T_\mathrm{r} V_\mathrm{r}} \tag{2.60}$$

Pokud bychom k vyjádření konstant použili vztahů (2.53), teplotu nahradili redukovanou teplotou T_r a molární objem veličinou V_r^NO, získali bychom pro kompresibilitní faktor závislost

$$z = \frac{8V_\mathrm{r}^\mathrm{NO}}{8V_\mathrm{r}^\mathrm{NO} - 1} - \frac{27}{64 T_\mathrm{r} V_\mathrm{r}^\mathrm{NO}} \tag{2.61}$$

Z obou rovnic vyplývá velmi důležitý poznatek, že kompresibilitní faktor je funkcí pouze T_r a V_r či výhodněji T_r a V_r^NO. Podobné úpravy můžeme provádět i ve výrazu pro tlak. Na základě těchto úprav můžeme kompresibilitní faktor vyjádřit některým z následujících vztahů

$$z = f_1(T_\mathrm{r}, V_\mathrm{r}^\mathrm{NO}) = f_2(T_\mathrm{r}, p_\mathrm{r}) = f_3(p_\mathrm{r}, V_\mathrm{r}^\mathrm{NO}) \tag{2.62}$$

Z rovnic (2.62) plyne závěr, který van der Waals zobecnil a formuloval jako tzv. **teorém korespondujících stavů**:

Mají-li dvě látky, ať už v plynném nebo v kapalném stavu, stejnou redukovanou teplotu a redukovaný tlak, mají i stejný redukovaný objem. (2.63)

V současnosti se teorém korespondujících stavů formuluje takto (tzv. dvouparametrový teorém korespondujících stavů):

> Mají-li látky stejnou redukovanou teplotu a redukovaný tlak (nebo redukovanou teplotu a redukovaný objem), mají i stejný kompresibilitní faktor. (2.64)

Z teorému korespondujících stavů vyplývá, že existuje univerzální stavová rovnice v redukovaných proměnných, která již neobsahuje parametry charakteristické pro danou látku, tj. platí pro všechny látky (viz např. (2.61), což je redukovaná van der Waalsova stavová rovnice ve tvaru společném pro všechny látky). O míře platnosti teorému korespondujících stavů se zmíníme na závěr tohoto oddílu.

Důsledky, které plynou z teorému korespondujících stavů, můžeme zužitkovat dvojím způsobem. Při první aplikaci vycházíme z toho, že různé látky při stejných T_r, p_r, a T_r,V_r^NO či p_r,V_r^NO (místo V_r^NO můžeme použít i V_r) mají stejný kompresibilitní faktor. Tento postup ilustruje nejlépe následující příklad.

Příklad. Chceme určit kompresibilitní faktor a molární objem acetylenu při $T = 355{,}8\,\mathrm{K}$ a $p = 9{,}331\,\mathrm{MPa}$. (Acetylen má $T_\mathrm{c} = 308{,}33\,\mathrm{K}$, $p_\mathrm{c} = 6{,}139\,\mathrm{MPa}$.) Výše uvedené teplotě a tlaku odpovídají $T_\mathrm{r} = T/T_\mathrm{c} = 355{,}8/308{,}33 = 1{,}154$, $p_\mathrm{r} = 9{,}331/6{,}139 = 1{,}520$. Nemáme-li potřebná data o stavovém chování acetylenu k dispozici, můžeme určit tento kompresibilitní faktor pomocí experimentálních dat podobné (chemicky „příbuzné“) látky. V tomto případě můžeme použít diagram $z = z(T, p)$ na obr. 2.17, který byl sestaven na základě experimentálních dat methanu. Vypočteným redukovaným proměnným T_r a p_r odpovídají u methanu teplota a tlak (methan: $T_\mathrm{c} = 190{,}55\,\mathrm{K}$, $p_\mathrm{c} = 4{,}604\,\mathrm{MPa}$)

$$T_\mathrm{r} = 1{,}154 = T_\mathrm{methan}/T_\mathrm{c,methan}$$

resp.

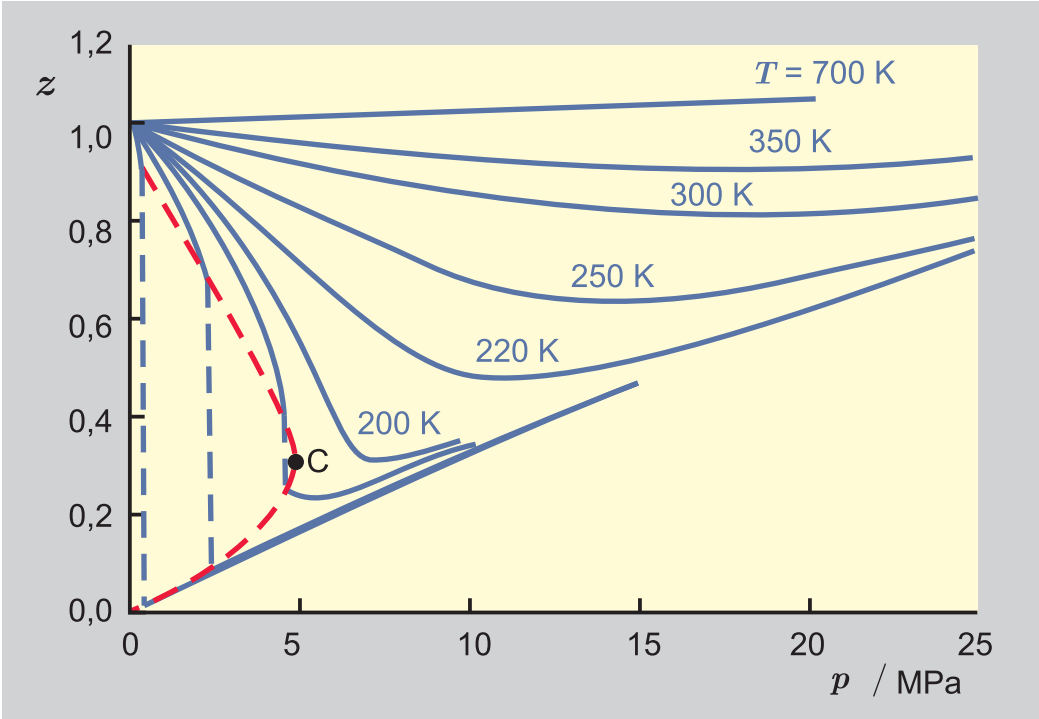
$$T_\mathrm{methan} = T_\mathrm{r} T_\mathrm{c,methan} = 1{,}154 \cdot 190{,}55 \doteq 220\,\mathrm{K}$$

a

$$p_\mathrm{methan} = p_\mathrm{r} p_\mathrm{c,methan} = 1{,}520 \cdot 4{,}604 \doteq 7\,\mathrm{MPa}$$

Odečteme-li z diagramu na obr. 2.17 pro tyto hodnoty teploty a tlaku kompresibilitní faktor, dostaneme hodnotu $z = 0{,}575$. Molární objem acetylenu bude

$$V_\mathrm{m} = \frac{z\boldsymbol{R}T}{p} = \frac{0{,}575 \cdot 8{,}314 \cdot 355{,}8}{9{,}331} = 182{,}3\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$$



Obr. 2.17: Kompresibilitní faktor methanu v závislosti na tlaku pro několik teplot (čárkovaná čára odpovídá přechodu z plynné do kapalné fáze)

Toto použití teorému korespondujících stavů je velmi výhodné ve spojení s počítači, máme-li k dispozici popis stavového chování různých látek pomocí komplikovanějších stavových rovnic a můžeme si vybrat vhodnou „příbuznou“ látku.

Druhý, praktičtější způsob využití teorému korespondujících stavů, který je vhodný zvláště pro jednoduché výpočty, spočívá ve využití diagramů $z = z(T_\mathrm{r}, p_\mathrm{r})$ eventuálně $z = z(T_\mathrm{r}, V_\mathrm{r}^\mathrm{NO})$ nebo $z = z(p_\mathrm{r}, V_\mathrm{r}^\mathrm{NO})$, ze kterých je možno přímo odečítat kompresibilitní faktory pro poměrně široké rozmezí redukovaných proměnných.

Z této řady diagramů jsou nejvhodnější ty, které byly navrženy Nelsonem a Obertem. Na

obr. 2.18 je uveden diagram kompresibilitního faktoru pro střední oblast tlaků. Na svislé ose je vynesen kompresibilitní faktor a na ose vodorovné redukovaný tlak. Plné čáry na diagramu odpovídají redukovaným izotermám, čárkovaně jsou značeny redukované izochory $V_\mathrm{r}^\mathrm{NO} = V_\mathrm{m} p_\mathrm{c}/(\boldsymbol{R} T_\mathrm{c}) = V p_\mathrm{c}/(n \boldsymbol{R} T_\mathrm{c})$.

Pokud se týče přesnosti tohoto, nebo i jiných generalizovaných diagramů kompresibilitního faktoru, je možno říci, že dovolují odhad kompresibilitního faktoru u plynů s chybou 2 až 5% (s výjimkou kritické oblasti, kde jsou chyby vyšší). Tato přesnost je srovnatelná s přesností Redlichovy-Kwongovy rovnice. Existují však i vylepšené verze odhadu kompresibilitního faktoru, u nich už je však látka charakterizována nejen kritickou teplotou a tlakem, ale ještě dalším parametrem (např. z_c), který upřesňuje charakterizaci dané látky a tím i následně odhad kompresibilitního faktoru.

2.2.7 *Směsi reálných plynů a kapalin*

Doposud probírané metody pro popis reálného chování látek byly aplikovány jen na čisté látky. Daleko důležitější je jejich rozšíření na směsi. Obecně lze postupy pro popis stavového chování směsí rozdělit do dvou skupin:

- Nejprve popíšeme odděleně stavové chování jednotlivých složek (např. vhodně zvolenou stavovou rovnicí či pomocí teorému korespondujících stavů) a pak podle určitého předpisu z těchto složek „sestavíme“ směs. Do této skupiny patří již zmíněné zákony Daltonův a Amagatův (viz oddíl 2.1.2).
- Při použití druhého postupu nejprve vytvoříme z jednotlivých složek hypotetickou látku, jejíž parametry stavového chování (konstanty stavové rovnice, viriální koeficienty, kritické veličiny) vypočteme podle určitých vztahů (často empirických) z parametrů čistých složek a složení směsi. Takto získané parametry pak použijeme pro příslušný prostředek popisu stavového chování (stavová rovnice, viriální rozvoj, teorém korespondujících stavů).

V této části se budeme podrobněji zabývat popisem stavového chování směsí nejprve pomocí Daltonova a Amagatova zákona, pak pomocí stavových rovnic a nakonec s využitím teorému korespondujících stavů.

2.2.7.1 *Daltonův a Amagatův zákon*

Podle **Daltonova zákona** pro k-složkovou směs platí

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_k = \sum_{i=1}^{k} p_i \tag{2.65}$$

přičemž veličina p_i byla nazvána parciálním tlakem. Pro případ platnosti stavové rovnice ideálního plynu bylo ukázáno (viz oddíl 2.1.2), že pro tento parciální tlak platí

$$p_i = x_i p \qquad \text{(ideální plyn)} \tag{2.66}$$

Veličinu p_i v Daltonově zákoně definujme jako tlak čisté složky i při stejné látkové hustotě $n_i/V = 1/V_{\mathrm{m}i}$ a stejné teplotě T jako má směs.

Abychom si tuto definici objasnili, uvažujme následující případ. Autokláv o objemu V, udržovaný v termostatu o teplotě T, ve kterém je obsaženo n_1 molů látky 1 a n_2 molů látky 2. Tlak uvnitř autoklávu bude podle Daltonova zákona dán vztahem (2.65). Tlak p_1 je tlak (totéž platí i pro ostatní látky), který by vykazovalo látkové množství n_1 **čisté** látky 1 v daném autoklávu při teplotě T. Tlak p_i můžeme změřit, odečíst z tabulky (je to tlak čistého plynu při teplotě T a $V_m = V/n_i$) anebo vypočítat ze stavové rovnice.

Pokud by chování obou čistých látek vystihovala např. van der Waalsova rovnice (2.36), potom bychom podle Daltonova zákona u binární směsi dostali

$$p = p_1 + p_2 = \frac{n_1 \boldsymbol{R} T}{V - n_1 b_1} - \frac{a_1 n_1^2}{V^2} + \frac{n_2 \boldsymbol{R} T}{V - n_2 b_2} - \frac{a_2 n_2^2}{V^2} \tag{2.67}$$

Z posledního vztahu je zřejmé, že parciální tlak ve smyslu Daltonova zákona již není dán součinem celkového tlaku a příslušného molárního zlomku. Pojem **parciální tlak** p_i však nadále budeme používat[8] pouze pro součin $x_i p$.

Podle **Amagatova zákona** je objem směsi V určen součtem objemů $V_i^\bullet$ čistých složek směsi při dané teplotě a tlaku systému (viz obr.2.19)

$$V = V_1^\bullet + V_2^\bullet + \cdots + V_k^\bullet = \sum_{i=1}^{k} V_i^\bullet \tag{2.68}$$

[8] V literatuře existují i jiné definice, které splývají v případě ideální plynné směsi.

Použijeme-li molárního objemu, získáme

$$nV_\mathrm{m} = n_1 V_{\mathrm{m}1}^\bullet + n_2 V_{\mathrm{m}2}^\bullet + \cdots + n_k V_{\mathrm{m}k}^\bullet = \sum_{i=1}^{k} n_i V_{\mathrm{m}i}^\bullet$$

a vydělením n obdržíme

$$V_\mathrm{m} = x_1 V_{\mathrm{m}1}^\bullet + x_2 V_{\mathrm{m}2}^\bullet + \cdots + x_k V_{\mathrm{m}k}^\bullet = \sum_{i=1}^{k} x_i V_{\mathrm{m}i}^\bullet \tag{2.69}$$

kde $V_{\mathrm{m}i}^\bullet$ je molární objem i-té čisté látky za teploty a tlaku směsi (a ve stejné fázi jako směs!).

Pokud bychom znali kompresibilitní faktory všech čistých látek ($V_{\mathrm{m}i}^\bullet = z_i^\bullet \boldsymbol{R}T/p$) při teplotě a tlaku směsi a ve stejném skupenství jako směs, dostali bychom pro molární objem směsi podle Amagatova zákona

$$\begin{aligned} V_\mathrm{m} &= \frac{x_1 z_1^\bullet \boldsymbol{R}T}{p} + \frac{x_2 z_2^\bullet \boldsymbol{R}T}{p} + \cdots + \frac{x_k z_k^\bullet \boldsymbol{R}T}{p} \\ &= \frac{\boldsymbol{R}T}{p}\left[x_1 z_1^\bullet + x_2 z_2^\bullet + \cdots + x_k z_k^\bullet\right] \end{aligned} \tag{2.70}$$

Veličinu v závorce

$$z = x_1 z_1^\bullet + x_2 z_2^\bullet + \cdots + x_k z_k^\bullet = \sum_{i=1}^{k} x_i z_i^\bullet \tag{2.71}$$

můžeme označit za kompresibilitní faktor směsi odhadnutý podle Amagatova zákona.

V některých případech, hlavně při aplikaci na kapalné směsi, budeme mít k dispozici údaje o specifické hustotě čistých látek ($\rho_i^\bullet$) za dané teploty a tlaku. V takovém případě je molární objem směsi V_m dán podle Amagatova zákona vztahem

$$V_\mathrm{m} = \frac{M}{\rho} = \frac{1}{\rho}\sum_{i=1}^{k} x_i M_i = \sum_{i=1}^{k} x_i \frac{M_i}{\rho_i^\bullet} \tag{2.72}$$

kde M_i jsou molární hmotnosti čistých látek a M je molární hmotnost směsi. Specifická hustota směsi je $\rho = M/V_\mathrm{m}$.

Amagatův zákon má ve fyzikální chemii zvláštní význam. Směs, která se jím řídí v širokém teplotním, tlakovém a v celém koncentračním rozsahu, je definována jako **ideální směs**. Důležitost tohoto pojmu tkví v tom, že u ideální směsi, která je dobrým přiblížením reálné směsi,

můžeme nejenom objem, ale i další veličiny určovat pouze na základě vlastností čistých látek za dané teploty a tlaku – podrobněji viz kapitola o termodynamice směsí.

Rozdíl mezi ideálním chováním ve smyslu stavové rovnice ideálního plynu a ideálním chováním ve smyslu ideální směsi si ukážeme pomocí obr. 2.20. Úsečka a) představuje závislost molárního objemu na složení u ideálního plynu a pro všechna složení platí $V_\mathrm{m}^* = \boldsymbol{R}T/p$. Pouze v tomto případě budeme mluvit o ideálním plynu. V případě závislosti c) mají čisté látky molární objem jiný než odpovídá ideálnímu plynu, avšak závislost na složení je vyjádřena vztahem (2.69) a je lineární. V tomto případě budeme mluvit o ideální směsi reálných plynů nebo kapalin. Závislost b) odpovídá reálné směsi ideálních plynů (tato varianta se prakticky nepoužívá). Závislost d) je příkladem závislosti $V_\mathrm{m}(x_1)$ u reálné směsi.

Amagatův zákon dovoluje poměrně přesně odhadovat molární objem u plynných i kapalných směsí. Přitom tento odhad vykazuje lepší shodu se skutečností než odhad stavového chování směsí podle Daltonova zákona. Jeho aplikace však selhává v blízkosti kritického bodu některé ze složek i v blízkosti kritického bodu směsi.

2.2.7.2 *Použití stavových rovnic u plynných směsí*

Teoretický podklad pro aplikace stavových rovnic na směsi představuje viriální stavová rovnice. Ze statistické termodynamiky pro druhý viriální koeficient u binární směsi plyne vztah

$$B = B_{11}x_1^2 + 2B_{12}x_1x_2 + B_{22}x_2^2 \tag{2.73}$$

kde B_{11} a B_{22} představují druhé viriální koeficienty čisté první a druhé složky, které závisejí pouze na teplotě. Smíšený druhý viriální koeficient B_{12} vyjadřuje vzájemné působení nestejných molekul 1 a 2. Smíšený viriální koeficient závisí rovněž pouze na teplotě. Smíšené viriální koeficienty se určují na základě stavového chování směsi nebo jsou odhadovány podle různých metod. Velmi častý je odhad na základě viriálních koeficientů čistých látek. V případě, že předpokládáme platnost Amagatova zákona, je možno ukázat, že platí

$$B_{12} = \frac{B_{11} + B_{22}}{2} \tag{2.74}$$

Při aplikaci stavových rovnic se na směs díváme jako na čistou látku, které přiřazujeme konstanty (parametry) stavové rovnice, odpovídající danému složení. V případě dvouparamet-

rových stavových rovnic se pro konstantu b používá vztah (směšovací pravidlo)

$$b_{\text{směs}} = b = \sum_{i=1}^{k} x_i b_i \tag{2.75}$$

kde b_i je konstanta i-té čisté látky. Pro konstantu a se osvědčilo směšovací pravidlo, které doporučil Berthelot

$$a_{\text{směs}} = a = \left(\sum_{i=1}^{k} x_i a_i^{1/2} \right)^2 \tag{2.76}$$

Rovnice (2.75) a (2.76) rozšiřují použitelnost dvoukonstantových stavových rovnic i na směsi, přičemž jsou požadovány pouze konstanty čistých látek (podobné vztahy se používají i u vícekonstantových rovnic). Kromě toho se ukazuje, že takto získané výsledky jsou lepší než při aplikaci Amagatova zákona. V případě, že známe stavové chování dané směsi alespoň při jednom konkrétním složení, je možno odhad konstant a, b dále zpřesnit.

V technické praxi je tato metoda, vedle postupů, které vycházejí z teorému korespondujících stavů, nejčastěji aplikována. Na rozdíl od Amagatova zákona je však možno ji použít i v kritické oblasti složek, eventuálně směsi.

2.2.7.3 *Teorém korespondujících stavů pro směsi*

Při aplikaci generalizovaných diagramů kompresibilitního faktoru nahrazujeme danou směs pseudolátkou, které v daném případě připisujeme pseudokritické veličiny T'_{c}, p'_{c}, $(V_{\text{mc}})'$ (v případě diagramu Nelsona a Oberta $(V_{\text{mc}}^{\text{NO}})'$).

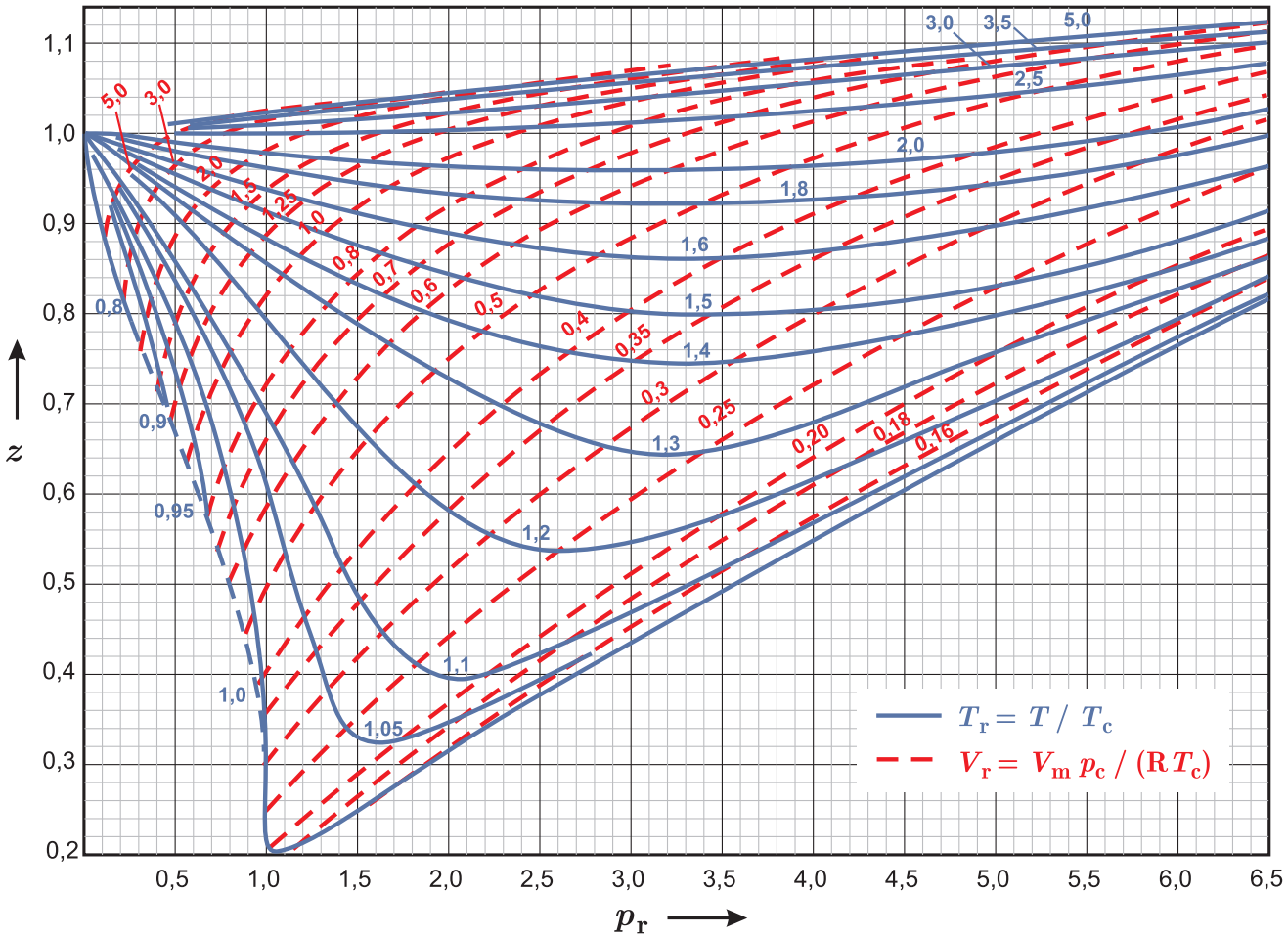
Kay v roce 1936 navrhl pro určení pseudokritických veličin tyto vztahy

$$T'_{\text{c}} = \sum_{i=1}^{k} x_i T_{\text{c}i} \qquad p'_{\text{c}} = \sum_{i=1}^{k} x_i p_{\text{c}i} \tag{2.77}$$

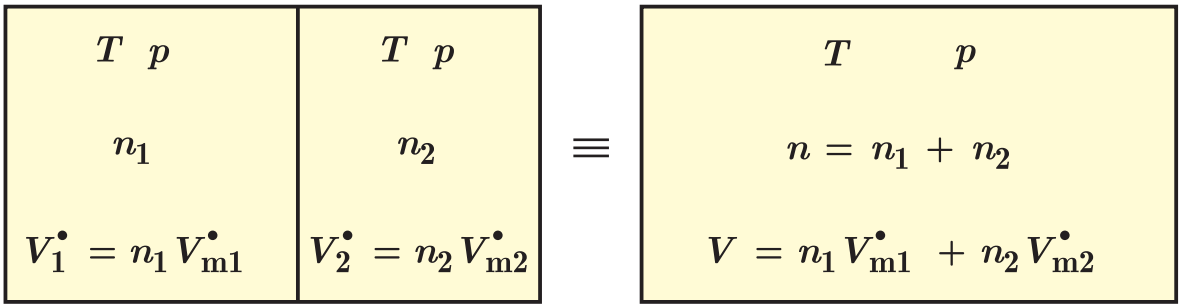
Hodnota $(V_{\text{mc}}^{\text{NO}})' = (\boldsymbol{R}T_{\text{c}}/p_{\text{c}})'$ potřebná u Nelsonova-Obertova diagramu se počítá podle rovnice

$$(V_{\text{mc}}^{\text{NO}})' = \left(\frac{\boldsymbol{R}T_{\text{c}}}{p_{\text{c}}} \right)' = \sum_{i=1}^{k} x_i \left(\frac{\boldsymbol{R}T_{\text{c}i}}{p_{\text{c}i}} \right) \tag{2.78}$$

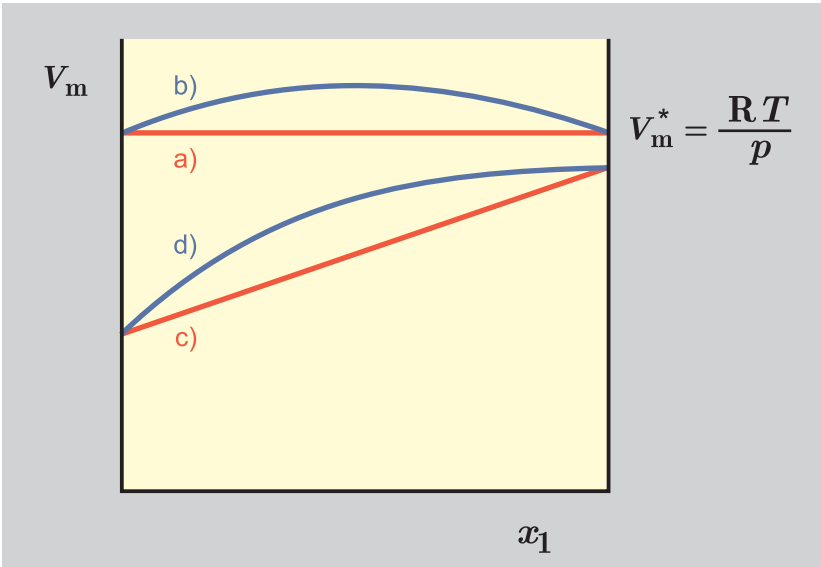
Existuje řada dalších návrhů na výpočet pseudokritických veličin, které jsou však mnohem komplikovanější.



Obr. 2.18: Generalizovaný diagram kompresibilitního faktoru podle Nelsona a Oberta



Obr. 2.19: K ozřejmení Amagatova zákona



Obr. 2.20: Závislost molárního objemu binární směsi na složení pro různé typy směsí: a) ideální směs ideálních plynů, b) reálná směs ideálních plynů, c) ideální směs reálných plynů, d) reálná směs reálných plynů

2.3 *Stavové chování kapalin*

Za základní vlastnost kapalin můžeme považovat jejich hustotu, resp. molární či specifický objem. Hustota kapalin, zvláště při teplotách pod normální teplotou varu, je velmi často měřenou veličinou. Protože hustotu lze bez větších potíží určit s přesností na 0,01 %, je důležitým kritériem čistoty látek.

K určení molárního objemu kapalin je možné použít stavové rovnice, které byly diskutovány v oddíle 2.2.4. Zkušenost však ukazuje, že pomocí jednoduchých stavových rovnice neurčíme objem kapalin s dostatečnou přesností. Vícekonstantové rovnice (Benedictova-Webbova-Rubinova rovnice a jí analogické) dokáží popsat stavové chování v kapalné fázi s obdobnou přesností jako v plynné fázi. Místo vícekonstantových rovnic můžeme však k **odhadu** závislosti objemu kapaliny na teplotě a tlaku použít jednodušší postupy.

2.3.1 *Objem (hustota) nasycené kapaliny*

Objem nasycené kapaliny, tj. objem kapaliny při tlaku nasycených par, představuje významnou fyzikálně chemickou charakteristiku a je důležitým parametrem v řadě chemicko-inženýrských výpočtů. V praxi se používá pro odhad objemu nasycené kapaliny řada empirických a semiempirických vztahů, které dokáží popsat objem nasycené kapaliny v téměř celém teplotním intervalu (od trojného bodu až po kritický bod). Jeden z nejstarších návrhů pochází od Guggenheima, který závislost $\rho_\mathrm{r} = f(T_\mathrm{r})$ vyjádřil rovnicí

$$\frac{\rho^{(\mathrm{l})}}{\rho_\mathrm{c}} = \rho_\mathrm{r}^{(\mathrm{l})} = \frac{V_\mathrm{mc}}{V_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})}} = 1 + a\,(1 - T_\mathrm{r}) + b\,(1 - T_\mathrm{r})^{1/3} \tag{2.79}$$

kde $T_\mathrm{r} = T/T_\mathrm{c}$ je redukovaná teplota. Z analýzy dat u jednoduchých látek (Ar, Kr, CH_4, N_2 ap.) Guggenheim zjistil, že je možno použít pro konstanty a, b hodnot $a = 3/4$, $b = 7/4$. U ostatních látek můžeme na a, b pohlížet jako na nastavitelné, látkově závislé parametry.

V technické praxi se osvědčil vztah, který navrhl Rackett

$$V_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})} = \frac{M}{\rho^{(\mathrm{l})}} = V_\mathrm{mc} z_\mathrm{c}^{(1-T_\mathrm{r})^{2/7}} = \frac{\boldsymbol{R}T_\mathrm{c}}{p_\mathrm{c}}\, z_\mathrm{c}^{1+(1-T_\mathrm{r})^{2/7}} \tag{2.80}$$

kde $z_\mathrm{c} = p_\mathrm{c}V_\mathrm{mc}/(\boldsymbol{R}T_\mathrm{c})$ je kompresibilitní faktor v kritickém bodě a $T_\mathrm{r} = T/T_\mathrm{c}$ je redukovaná teplota. Výhodou tohoto vztahu je, že kromě kritických veličin nevyžaduje žádné další látkové parametry. Přesnost odhadnutého objemu či hustoty se obvykle pohybuje v mezích do 1 %, pouze u některých polárních látek Rackettova rovnice selhává.

2.3.2 *Závislost objemu kapaliny na teplotě a tlaku*

Pro odhad závislosti objemu či hustoty kapaliny na teplotě a tlaku lze použít následujícího postupu. Vyjádříme-li si obecnou stavovou rovnici kapaliny ve tvaru $V_\mathrm{m} = V_\mathrm{m}(T, p)$, pak pro diferenciál objemu dostaneme

$$\mathrm{d}V_\mathrm{m} = \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{2.81}$$

Dosadíme-li do tohoto vztahu za parciální derivace výrazy plynoucí z definičních rovnic (viz úvod této kapitoly) pro koeficient izobarické roztažnosti $\alpha_p = (1/V_\mathrm{m})(\partial V_\mathrm{m}/\partial T)_p$, a koeficient

izotermické stlačitelnosti $\kappa_T = -(1/V_\mathrm{m})(\partial V_\mathrm{m}/\partial p)_T$ dostaneme

$$\mathrm{d}V_\mathrm{m} = V_\mathrm{m}\alpha_p \mathrm{d}T - V_\mathrm{m}\kappa_T \mathrm{d}p \qquad \text{resp.} \qquad \mathrm{d}\ln(V_\mathrm{m}) = \mathrm{d}V_\mathrm{m}/V_\mathrm{m} = \alpha_p \mathrm{d}T - \kappa_T \mathrm{d}p \tag{2.82}$$

Potřebujeme-li odhadnout, jak se změní při určité konstantní teplotě ($\mathrm{d}T = 0$) objem či hustota kapaliny při změně tlaku $p_1 \to p_2$, pak integrací (2.82) dostaneme

$$\ln \frac{V_\mathrm{m}(p_1, T)}{V_\mathrm{m}(p_2, T)} = \ln \frac{\rho(p_2, T)}{\rho(p_1, T)} = \int_{p_1}^{p_2} \kappa_T \mathrm{d}p \approx \kappa_T (p_2 - p_1) \tag{2.83}$$

kde pro vyřešení integrálu byl učiněn předpoklad, že koeficient izotermické stlačitelnosti na tlaku nezávisí (což je splněno při nepříliš velkých intervalech $p_2 - p_1$ a teplotách dostatečně vzdálených od kritické teploty[9]). Vzhledem k tomu, že stlačitelnost látek v kapalném stavu je velmi malá (při teplotách kolem normální teploty varu a nižších je κ_T běžných kapalin řádu desetin až jednotek GPa^{-1}), uplatňuje se vliv tlaku významněji až při rozdílu tlaků v desítkách MPa.

Podobně lze provést odhad vlivu změny teploty ($T_1 \to T_2$) na objem (hustotu) kapaliny při konstantním tlaku ($\mathrm{d}p = 0$). Integrací (2.82) dostaneme

$$\ln \frac{V_\mathrm{m}(T_2, p)}{V_\mathrm{m}(T_1, p)} = \ln \frac{\rho(T_1, p)}{\rho(T_2, p)} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_p \mathrm{d}T \approx \alpha_p (T_2 - T_1) \tag{2.84}$$

kde integrace byla provedena za předpokladu teplotní nezávislosti koeficientu α_p, což je splněno při nepříliš velkých intervalech $T_2 - T_1$.

Koeficient izobarické roztažnosti je nutno odlišovat od koeficientu roztažnosti kapaliny podél křivky nasycení α_σ, který je definován vztahem

$$\alpha_\sigma = \frac{1}{V_\mathrm{m}} \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T} \right)_\sigma \tag{2.85}$$

Rozdíl mezi oběma koeficienty není pod normální teplotou varu velký, ale je významný při vyšších teplotách, a je obecně dán vztahem (odvoďte!)

$$\alpha_\sigma = \alpha_p - \kappa_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\sigma \tag{2.86}$$

[9] Směrem ke kritickému bodu hodnota koeficientu stlačitelnosti roste a v kritickém bodě nabývá nekonečné hodnoty. Pokuste se toto tvrzení zdůvodnit!

Výše uvedené vztahy lze rovněž využít při přepočtu molárního objemu či hustoty látky v tuhém stavu[10] na jinou teplotu nebo tlak.

Upravíme-li rovnici 2.82 pro izochorický případ, $\mathrm{d}V_\mathrm{m} = 0$ (například uzavřená nádoba zcela naplněná kapalinou), dostaneme $0 = \alpha_p \mathrm{d}T - \kappa_T \mathrm{d}p$. Pak pro změnu tlaku $\mathrm{d}p$ odpovídající změně teploty $\mathrm{d}T$ plyne vztah $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T = \alpha_p/\kappa_T$. Pro běžné organické kapaliny jsou při laboratorních podmínkách hodnoty α_p a κ_T řádově $10^{-3}\,\mathrm{K}^{-1}$ a $10^{-3}\,\mathrm{MPa}^{-1}$, z čehož plyne, že při zvýšení teploty o 1 K se tlak zvýší zhruba o 1 MPa. Je tedy zřejmé, že uzavřené nádoby by se neměly plnit kapalinami úplně, ale měl by být vždy ponechán nějaký prostor pro plynnou fázi (vzduch, páry látky), aby byla vyloučena možnost, že při zvýšení teploty vzroste tlak v nádobě natolik, že tato praskne.

[10] V žádném případě nelze aplikovat integrované vztahy (2.83) a (2.84) na látky v plynné fázi, protože u plynů není splněn předpoklad, že by koeficient α_p nebo κ_T byl nezávislý na teplotě či na tlaku.

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.

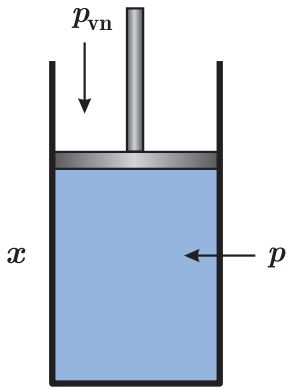
V této kapitole nejprve stručně zmíníme nultou větu[1] termodynamickou. Hlavní část kapitoly bude věnována první větě termodynamické a jejím aplikacím. Další dva postuláty, druhá a třetí věta termodynamická, budou probírány v kap. 4.

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).

[1] Termín *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).

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.



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

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 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

$$W = -\int_{x_1}^{x_2} F_{\mathrm{vn}}\,\mathrm{d}x$$

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

$$W_{\mathrm{obj}} = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\mathrm{vn}}\,\mathrm{d}V \tag{3.1}$$

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 $_{\mathrm{obj}}$. 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 $p_{\mathrm{vn}} > p$, bude docházet ke kompresi plynu, v opačném případě k jeho expanzi. Hraničním případem je

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

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 $\rightleftarrows$ 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

$$W_{\mathrm{vrat}} = -\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$$

Často budeme v dalším textu používat diferenciální vztah

$$đW_{\text{vrat}} = -p\,\mathrm{d}V$$

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

Zde se poprvé setkáváte se symboly d a đ. Velmi zhruba oba znamenají infinitezimálně malé změny. Symbol dz značí úplný (totální, exaktní) diferenciál, đz 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

Uveďme několik příkladů výpočtu objemové práce.

3.2.3.1 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.

3.2.3.2 Izobarický vratný děj

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

3.2.3.3 Izochorický děj

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

3.2.3.4 Izotermický vratný děj

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

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{n\boldsymbol{R}T}{V}\,\mathrm{d}V = -n\boldsymbol{R}T\ln\frac{V_2}{V_1} = n\boldsymbol{R}T\ln\frac{p_2}{p_1} \quad [T,n] \tag{3.2}$$

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

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

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

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

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

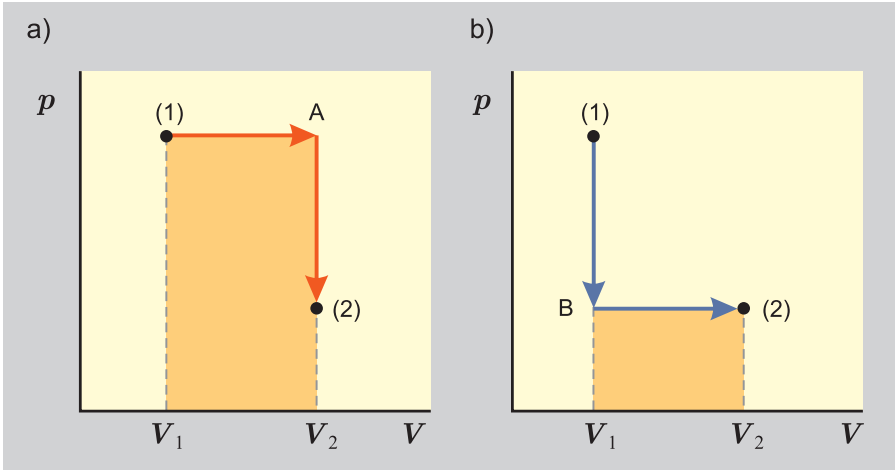
$$W = -p_1(V_2 - V_1) + 0$$

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.



Obr. 3.2: Závislost objemové práce na cestě

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 $đQ$. 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,

$$U = U(T, V, n) \tag{3.4}$$

Vnitřní energie je extenzivní veličinou. Proto platí

$$U = n\,U_\mathrm{m}(T, V_\mathrm{m})$$

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

$$U = n\,U_\mathrm{m}(T, V_\mathrm{m}, x_1, x_2, \ldots) \tag{3.5}$$

kde x_1, x_2, … 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 teplu a práci, které systém s okolím vymění během uvažovaného děje. Matematická formulace I. věty se pro uzavřený systém zapisuje v diferenciálním tvaru

$$\mathrm{d}U = đQ + đW \tag{3.6}$$

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

$$\mathrm{d}U = đQ - p\,\mathrm{d}V$$

Odtud můžeme odvodit (zkuste sami) důležitý vztah

$$\Delta U = Q \qquad [V] \tag{3.7}$$

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

Integrálním tvarem rovnice (3.6) je

$$\Delta U = Q + W \tag{3.8}$$

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 závisejí nejen na uvedeném počátečním a konečném stavu, ale též na zvolené cestě mezi stavem A a B, součet tepla a práce je dán rozdílem $U_{\mathrm{B}} - U_{\mathrm{A}}$, tj. závisí pouze na počátečním a konečném stavu. Součtem dvou diferenciálních forem $đQ$ a $đW$, 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

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

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

$$H = U + pV \tag{3.10}$$

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

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \text{đ}Q - p\,\mathrm{d}V + p\,\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \text{đ}Q + V\mathrm{d}p \tag{3.11}$$

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

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

$$\Delta H = Q \qquad [p] \tag{3.12}$$

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

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

$$H = n\,H_\mathrm{m}(T, p)$$

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

$$H = n\,H_\mathrm{m}(T, p, x_1, x_2, \ldots) \tag{3.13}$$

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 ohřívané látce. 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 ($V = 1\,\mathrm{dm}^3$) o teplotě $t_{\mathrm{voda}} = 20\,^\circ\mathrm{C}$ bylo vhozeno $m = 30\,\mathrm{g}$ železa o teplotě $t_{\mathrm{Fe}} = 500\,^\circ\mathrm{C}$. Za předpokladu, že systém je izolovaný, vypočtěte výslednou teplotu. Měrná tepelná kapacita (vztažená na gram) kapalné vody je $C_{p,\mathrm{sp}}(\mathrm{H_2O}) = 4{,}2\,\mathrm{J\,K^{-1}\,g^{-1}}$, měrná tepelná kapacita železa $C_{p,\mathrm{sp}}(\mathrm{Fe}) = 0{,}44\,\mathrm{J\,K^{-1}\,g^{-1}}$. Hustota kapalné vody je $\rho = 1\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$.

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**

$$mC_{p,\mathrm{sp}}(\mathrm{Fe}) \cdot (t_{\mathrm{Fe}} - t) = \rho V C_{p,\mathrm{sp}}(\mathrm{H_2O}) \cdot (t - t_{\mathrm{voda}})$$

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 $t = 21{,}5\,^\circ\mathrm{C}$. 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))

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

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

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

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

$$C_{p\mathrm{m}} = \frac{C_p}{n} \qquad C_{V\mathrm{m}} = \frac{C_V}{n} \tag{3.16}$$

kde n je látkové množství v systému. Podobně jsou definovány měrné tepelné kapacity vztažené 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.

3.3.5.1 Izochorický děj

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

$$W_{\mathrm{obj}} = 0 \qquad [V]$$

Pro teplo platí tedy rovnice (3.7)

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

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

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V\mathrm{m}} \mathrm{d}T \tag{3.17}$$

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

$$\Delta U = nC_{V\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = n(C_{p\mathrm{m}} - \boldsymbol{R})(T_2 - T_1)$$

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

$$C_{V\mathrm{m}} = (a - \boldsymbol{R}) + bT + cT^2 \tag{3.18}$$

dostaneme

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

3.3.5.2 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

$$W_{\mathrm{obj}} = -p\Delta V \qquad [p = p_{\mathrm{vn}}] \tag{3.20}$$

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

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

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

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \,\mathrm{d}T = n\int_{T_1}^{T_2} C_{p\mathrm{m}} \,\mathrm{d}T \tag{3.21}$$

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 polynomem

$$C_{pm} = a + bT + cT^2 \tag{3.22}$$

dostaneme

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

3.3.5.3 Adiabatický děj

Jestliže systém nevyměňuje teplo s okolím, pak platí

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

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.

3.3.5.4 Izotermický vratný děj

Objemovou práci vypočteme ze stavové rovnice; např. pro ideální plyn jsme spočítali v rov. (3.2), že $W = -n\boldsymbol{R}T\ln(V_2/V_1)$. 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

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

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),

$$U = nU_{\mathrm{m}}(T) \qquad \text{(id. plyn)} \tag{3.25}$$

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

$$H = U + pV = U + n\boldsymbol{R}T \qquad \Longrightarrow \qquad H = nH_{\mathrm{m}}(T) \qquad \text{(id. plyn)} \tag{3.26}$$

Můžeme se rovněž jednoduše přesvědčit, že ani tepelné kapacity ideálního plynu nezávisejí 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,

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

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)

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

Potom

$$C_p = C_V + n\boldsymbol{R}$$

neboli

$$C_{p\mathrm{m}} = C_{V\mathrm{m}} + \boldsymbol{R} \qquad \text{(id. plyn)}$$

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

$$\mathrm{d}U = \text{đ}W$$

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

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

Po dosazení za tlak ze stavové rovnice ideálního plynu máme

$$\mathrm{d}U = -\frac{n\boldsymbol{R}T}{V}\mathrm{d}V$$

Upravme levou stranu rovnice. Molární vnitřní energie ideálního plynu je funkcí jen teploty. Ze vztahů (3.15) a (3.16) vyplývá, že $\mathrm{d}U = nC_{V\mathrm{m}}\mathrm{d}T$. Můžeme tedy psát

$$nC_{V\mathrm{m}}\mathrm{d}T = -n\boldsymbol{R}T\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

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)

$$C_{V\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}T}{T} = -\boldsymbol{R}\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{3.27}$$

Zaveďme **Poissonovu konstantu** vztahem

$$\kappa = \frac{C_{p\mathrm{m}}}{C_{V\mathrm{m}}} \tag{3.28}$$

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

$$-\frac{\mathrm{d}T}{T} = (\kappa - 1)\frac{\mathrm{d}V}{V} \tag{3.29}$$

Integrací této rovnice obdržíme

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

což upravíme na

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

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

$$pV^{\kappa} = \text{konst} \tag{3.31}$$

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

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 $V = n\boldsymbol{R}T/p$:

$$pV^\kappa = p\left(\frac{n\boldsymbol{R}T}{p}\right)^\kappa = (n\boldsymbol{R})^\kappa T^\kappa p^{1-\kappa} = \text{konst}$$

Protože $(n\boldsymbol{R})^\kappa$ 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 nezávisejí 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 v odd. ss:nevradexp.

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

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \ldots \;\rightarrow\; c\,\mathrm{C} + d\,\mathrm{D} + \ldots \tag{3.33}$$

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

$$0 = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mathrm{R}_i \tag{3.34}$$

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

$$\mathrm{CH_4} + 2\,\mathrm{H_2O} \;\rightarrow\; 4\,\mathrm{H_2} + \mathrm{CO_2} \tag{3.35}$$

budeme dle (3.34) chápat v ekvivalentní formě

$$0 = 4\,\mathrm{H_2} + \mathrm{CO_2} - \mathrm{CH_4} - 2\,\mathrm{H_2O} \tag{3.36}$$

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 $\mathrm{J\,mol^{-1}}$; index $_\mathrm{m}$ 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 $\Delta_\mathrm{r}H^\ominus{}_\mathrm{m}$ 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 $\Delta_\mathrm{r}H^\ominus_\mathrm{m} < 0$, říkáme, že reakce je pro danou teplotu **exotermická** (teplo se uvolňuje), v případě $\Delta_\mathrm{r}H^\ominus_\mathrm{m} > 0$ hovoříme o **endotermické** reakci (teplo se spotřebovává). Podobně jako reakční teplo je standardní reakční entalpie molární veličinou, což zdůrazňujeme indexem $_\mathrm{m}$; v literatuře se však tento index zpravidla vynechává a píše se jen $\Delta_\mathrm{r}H^\ominus$, ve starší literatuře pak $\Delta H^\ominus_\mathrm{r}$ nebo $\Delta H^\circ_\mathrm{r}$ aj.

Horním indexem $^\ominus$ 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

$$2\,\mathrm{A} + 3\,\mathrm{B} \;\rightarrow\; 4\,\mathrm{C} \qquad (\Delta_\mathrm{r}H^\ominus_\mathrm{m}(1000\,\mathrm{K}) = -200\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}) \tag{3.37}$$

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

$$\mathrm{A} + 2\,\mathrm{B} \;\rightarrow\; 4\,\mathrm{C} + \mathrm{D} \qquad (\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus(750\,\mathrm{K}) = 300\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}) \tag{3.38}$$

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 vyloženého vyplývá, je údaj o standardní reakční entalpii $\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus$ 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 $\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus$, definujeme i **standardní reakční vnitřní energii** $\Delta_\mathrm{r} U_\mathrm{m}^\ominus$. 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

$$\Delta_\mathrm{r} U_\mathrm{m}^\ominus = \Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus - \nu^{(\mathrm{g})} \boldsymbol{R} T \qquad \nu^{(\mathrm{g})} = \sum_{(\mathrm{g})} \nu_i \tag{3.39}$$

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 $\nu^{(\mathrm{g})} = 2$. Pokud by ovšem např. látka C byla v kapalném či pevném stavu, pak $\nu^{(\mathrm{g})} = -2$.

Protože vztah (3.39) umožňuje snadný přepočet mezi oběma standardními reakčními veličinami, budeme se nadále zabývat pouze problematikou stanovení $\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus$.

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 $\Delta_{\mathrm{sl}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 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:

$$\mathrm{H_2\,(g)} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2\,(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O\,(g)}$$

$$\mathrm{H_2\,(g)} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2\,(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O\,(l)} \tag{3.40}$$

$$\tfrac{1}{2}\,\mathrm{N_2\,(g)} + 2\,\mathrm{H_2\,(g)} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2\,(g)} \rightarrow \mathrm{NH_4Cl\,(s)}$$

$$\mathrm{C\,(s, grafit)} + \mathrm{O_2\,(g)} \rightarrow \mathrm{CO_2\,(g)} \tag{3.41}$$

$$\mathrm{S\,(s, rhombická)} + \mathrm{O_2\,(g)} \rightarrow \mathrm{SO_2\,(g)} \tag{3.42}$$

$$\mathrm{P(s, bílý)} + \tfrac{3}{2}\,\mathrm{H_2\,(g)} \rightarrow \mathrm{PH_3\,(g)}$$

Prvky H, O, N, Cl vystupují ve slučovacích reakcích vždy ve formě dvouatomových plynných 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 $\mathrm{S_2\,(g)}$. 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 míti 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 vztažené 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 $\Delta_{\mathrm{spal}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 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 $H_2O\,(\mathrm{l})$. 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. $\Delta_{\mathrm{spal}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(CO_2\,(\mathrm{g})) = \Delta_{\mathrm{spal}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(H_2O\,(\mathrm{l})) = 0$).

Jako příklad spalné reakce s hodnotou standardní spalné entalpie uveďme reakci

$$CH_4\,(\mathrm{g}) + 2\,O_2\,(\mathrm{g}) \;\rightarrow\; CO_2\,(\mathrm{g}) + 2\,H_2O\,(\mathrm{l}) \quad (\Delta_{\mathrm{spal}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298{,}15\,\mathrm{K}) = -890{,}3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}) \tag{3.43}$$

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 $\Delta_{\mathrm{sl}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298{,}15\,\mathrm{K}) = -74{,}8\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

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 $H_2O\,(\mathrm{g})$ a nikoliv $H_2O\,(\mathrm{l})$.

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

$$\Delta_{\mathrm{r}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \, \Delta_{\mathrm{sl}} H_{\mathrm{m}i}^{\ominus} \tag{3.44}$$

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

$$\Delta_{\mathrm{r}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus} = -\sum_{i=1}^{k} \nu_i \, \Delta_{\mathrm{spal}} H_{\mathrm{m}i}^{\ominus} \tag{3.45}$$

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, ..., pak standardní reakční entalpie reakce R je toutéž lineární kombinací standardních reakčních entalpií reakcí R_1, R_2, R_3, ...

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

$$\begin{aligned} \mathrm{C} + \mathrm{H_2O} &\rightarrow \mathrm{CO} + \mathrm{H_2} && \text{(reakce R}_1\text{)} \\ \mathrm{C} + \mathrm{O_2} &\rightarrow \mathrm{CO_2} && \text{(reakce R}_2\text{)} \\ \mathrm{C} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2} &\rightarrow \mathrm{CO} && \text{(reakce R}_3\text{)} \end{aligned}$$

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

$$\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \quad \rightarrow \quad \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \qquad \text{(reakce R)}$$

Lze se přesvědčit, že platí

$$\mathrm{R} = \mathrm{R_1} + \mathrm{R_2} - 2\,\mathrm{R_3}$$

Z Hessova zákona pak vyplývá

$$\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus(\mathrm{R}) = \Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus(\mathrm{R_1}) + \Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus(\mathrm{R_2}) - 2\,\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus(\mathrm{R_3})$$

■

Příklad. Jako další aplikaci Hessova zákona uveďme 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

$$\mathrm{CH_4} + 2\,\mathrm{O_2} \;\rightarrow\; \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{H_2O}\,(\mathrm{g}), \tag{3.46}$$

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“

$$\mathrm{H_2O}\,(\mathrm{l}) \;\rightarrow\; \mathrm{H_2O}\,(\mathrm{g})$$

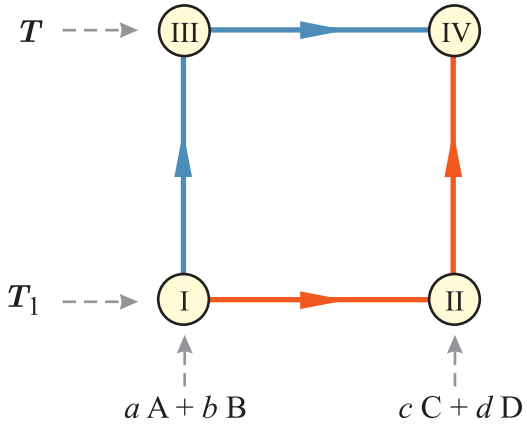
Standardní reakční entalpie této „reakce“ se nazývá standardní výparná entalpie a je rovna

$$\Delta_\mathrm{výp} H_\mathrm{m}^\ominus = \Delta_\mathrm{sl}(\mathrm{H_2O}\,(\mathrm{g})) - \Delta_\mathrm{sl}(\mathrm{H_2O}\,(\mathrm{l})) = (-241{,}8) - (-285{,}8) = 44{,}0\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

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

Příklad. Tento příklad se týká přepočtu $\Delta_\mathrm{sl} H_\mathrm{m}^\ominus$ 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

$$\begin{aligned} \mathrm{P}\,(\mathrm{s,\,bílý}) + \tfrac{5}{2}\,\mathrm{Cl_2}\,(\mathrm{g}) \quad &\rightarrow \quad \mathrm{PCl_5}\,(\mathrm{g}) \\ \mathrm{P}\,(\mathrm{s,\,bílý}) \quad &\rightarrow \quad \mathrm{P}\,(\mathrm{s,\,červený}) \end{aligned}$$



Obr. 3.3: K odvození Kirchhoffova zákona

Na levých stranách rovnic vystupuje bílý fosfor. Vzhledem k němu je standardní slučovací entalpie chloridu fosforečného PCl_5 (g) rovna $-374\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ a standardní slučovací entalpie červeného fosforu $-17{,}4\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Určete $\Delta_{\mathrm{sl}}H^{\ominus}_{\mathrm{m}}$ chloridu fosforečného PCl_5 (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 PCl_5 (g) je tedy rovna $-374{,}5-(-17{,}4) = -357{,}1\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

■

3.5.3 Kirchhoffův zákon

Jak bylo uvedeno, je standardní reakční entalpie funkcí pouze teploty. Cílem výkladu tohoto oddílu je odvodit závislost $\Delta_{\mathrm{r}}H^{\ominus}_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{r}}H^{\ominus}_{\mathrm{m}}(T)$ a naučit se přepočítávat reakční entalpie z jedné teploty (např. 298 K) na jinou.

Standardní reakční entalpie $\Delta_{\mathrm{r}}H^{\ominus}_{\mathrm{m}}(T)$ při teplotě T (viz obr. 3.3) je definována tak, že příslušná reakce, např.

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \;\rightarrow\; c\,\mathrm{C} + d\,\mathrm{D} \tag{3.47}$$

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 $\Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus(T)$ 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:

a) 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,
b) 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

$$Q_1 = a\int_{T_1}^{T} C_{p\mathrm{mA}}^\ominus(T)\,\mathrm{d}T + b\int_{T_1}^{T} C_{p\mathrm{mB}}^\ominus(T)\,\mathrm{d}T + \Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus(T)$$

a pro druhou

$$Q_2 = \Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus(T_1) + c\int_{T_1}^{T} C_{p\mathrm{mC}}^\ominus(T)\,\mathrm{d}T + d\int_{T_1}^{T} C_{p\mathrm{mD}}^\ominus(T)\,\mathrm{d}T \tag{3.48}$$

Ze vztahu $Q_1 = Q_2$ pak plyne

$$\Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus(T) = \Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T} \Delta_\mathrm{r}C_{p\mathrm{m}}^\ominus(T)\,\mathrm{d}T \tag{3.49}$$

kde

$$\Delta_\mathrm{r}C_{p\mathrm{m}}^\ominus = cC_{p\mathrm{mC}}^\ominus + dC_{p\mathrm{mD}}^\ominus - aC_{p\mathrm{mA}}^\ominus - bC_{p\mathrm{mB}}^\ominus \tag{3.50}$$

U obecné reakce při použití zápisu (3.34) zřejmě platí

$$\Delta_\mathrm{r}C_{p\mathrm{m}}^\ominus(T) = \sum_{i=1}^{k} \nu_i C_{p\mathrm{m}i}^\ominus(T) \tag{3.51}$$

Vztah (3.49) představuje **Kirchhoffův zákon v integrální formě**. Umožňuje výpočet standardní reakční entalpie při teplotě T, známe-li $\Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus(T_1)$ a teplotní závislosti molárních tepelných kapacit všech zúčastněných látek.

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

$$\left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p = C_{p\mathrm{m}}$$

a odtud

$$\left(\frac{\partial \Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus}{\partial T}\right)_p = \Delta_\mathrm{r} C_{p\mathrm{m}}^\ominus \tag{3.52}$$

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 $\Delta_\mathrm{r} C_{p\mathrm{m}}^\ominus$ je však dán součtem výrazů, z nichž alespoň jeden je kladný a alespoň jeden je záporný. Závislost $\Delta_\mathrm{r} C_{p\mathrm{m}}^\ominus$ 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 $\Delta_\mathrm{r} C_{p\mathrm{m}}^\ominus$ 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 $\Delta_\mathrm{r} C_{p\mathrm{m}}^\ominus(T)$ 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 plynných 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

$$Q = \Delta H = 0 \tag{3.53}$$

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 nezávisejí 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 $T_1 = 298\,\mathrm{K}$). 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 CO_2 (g), H_2O (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

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = \Delta H = 0 \tag{3.54}$$

kde

$$
\begin{aligned}
Q_1 &= \int_{T_2}^{T_1} \sum_{\text{reaktanty}} n_i C^{\ominus}_{pmi} \mathrm{d}T = -\int_{T_1}^{T_2} \sum_{\text{reaktanty}} n_i C^{\ominus}_{pmi} \mathrm{d}T \\
Q_2 &= n \Delta_\mathrm{r} H^{\ominus}_\mathrm{m}(T_1) \\
Q_3 &= \int_{T_1}^{T_\mathrm{ad}} \sum_{\text{produkty}} n_i C^{\ominus}_{pmi} \mathrm{d}T
\end{aligned}
\tag{3.55}
$$

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 obratů“, které skutečně zreagovaly[2]; v nejjednodušším případě 100 % přeměny bude $n = 1\,\mathrm{mol}$.

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

$$
\mathrm{CH_4} + 2\,\mathrm{O_2} \;\rightarrow\; \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{H_2O} \qquad (\Delta_\mathrm{r} H^{\ominus}_\mathrm{m} = -802{,}3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}})
\tag{3.56}
$$

kterou pro uvažované vstupní složení můžeme zapsat v ekvivalentním tvaru

$$
\begin{array}{ccc}
\mathrm{CH_4} + 4\,\mathrm{O_2} + 16\,\mathrm{N_2} \quad (400\,\mathrm{K}) & \xrightarrow{\Delta H} & \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{O_2} + 16\,\mathrm{N_2} \quad (T_\mathrm{ad}) \\
\downarrow Q_1 & & \uparrow Q_3 \\
\mathrm{CH_4} + 4\,\mathrm{O_2} + 16\,\mathrm{N_2} \quad (298\,\mathrm{K}) & \xrightarrow{Q_2} & \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{O_2} + 16\,\mathrm{N_2} \quad (298\,\mathrm{K})
\end{array}
\tag{3.57}
$$

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

$$
Q_1 = \int_{400}^{298} \left[C^{\ominus}_{pm}(\mathrm{CH_4}, T) + 4\, C^{\ominus}_{pm}(\mathrm{O_2}, T) + 16\, C^{\ominus}_{pm}(\mathrm{N_2}, T) \right] \mathrm{d}T \tag{3.58}
$$

$$
Q_2 = n \Delta_\mathrm{r} H^{\ominus}_\mathrm{m} = -802\,300\,\mathrm{J} \qquad [T_1 = 298\,\mathrm{K}] \tag{3.59}
$$

[2] Přesně je n tzv. rozsah reakce ξ, který bude zaveden v odd. 7.1. Např. při spalování 3 molů uhlíku podle rovnice $\mathrm{C} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{CO_2}$, přičemž reakce probíhá z 80 %, bude $n = \xi = 0{,}80 \cdot 3 = 2{,}4\,\mathrm{mol}$.

$$Q_3 = \int_{298}^{T_{\mathrm{ad}}} \Big[C_{pm}^{\ominus}(\mathrm{CO_2}, T) + 2\, C_{pm}^{\ominus}(\mathrm{H_2O\,(g)}, T) + 2\, C_{pm}^{\ominus}(\mathrm{O_2}, T) + 16\, C_{pm}^{\ominus}(\mathrm{N_2}, T) \Big] \,\mathrm{d}T \tag{3.60}$$

K výpočtu potřebujeme parametry teplotní závislosti $C_{pm}^{\ominus}(T)$, 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.

3.5.5 *Obecná tepelná bilance*

Množství tepla, které je nutné odebrat nebo přivést do systému (reaktoru), aby proběhla daná reakce, je důležitou technologickou informací pro řízení daného procesu. Za předpokladu, že reakce probíhá při konstantním tlaku je vyměněné teplo rovno změně entalpie při přechodu z počátečního do konečného stavu. Proto mluvíme o entalpické bilanci.

Dosud jsme se zabývali dvěma speciálními případy:

- Izobarický děj. Změna entalpie je dána Kirchhoffovým zákonem, viz oddíl 3.5.3.
- Adiabatický izobarický děj. Změna entalpie je nulová, viz oddíl 3.5.4.

V tomto oddíle se budeme zabývat zobecněním těchto speciálních případů.

Uvažujme systém (reaktor), ve kterém za konstantního normálního tlaku probíhá chemická reakce

$$\mathrm{D} + 3\,\mathrm{E} \;\rightarrow\; 2\,\mathrm{S} \tag{3.61}$$

Vstupní látkové množství výchozích látek D a E je do reaktoru ávkováno v poměru 1:2, přičemž vstupní teplota látky D je T_1 a vstupní teplota látky E je T_2. Produkt S chceme odebírat při teplotě T_3. Určeme množství tepla Q potřebné k výrobě 8 mol látky S, které je třeba ze systému odebrat či do systému dodat, aby proces mohl probíhat popsaným způsobem. Předpokládejme úplnou chemickou přeměnu systému dle reakce (3.61). Pro každou látku známe standardní slučovací entalpii při 298 K a parametry teplotní závislosti $C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}(T)$. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že teploty T_1, T_2 a T_3 jsou větší než 298 K.

Budeme diskutovat dva postupy výpočtu. Počáteční úvaha je pro oba postupy stejná. K výrobě 8 mol látky S je zapotřebí 4 mol látky D a 12 mol látky E. Vzhledem k zadanému vstupnímu poměru 1:2 a vzhledem k úplnému průběhu chemické reakce je nutné na počátku uvažovat 6 mol látky D a 12 mol látky E. V konečném stavu je tedy při teplotě T_3 přítomno požadovaných 8 mol látky S a 2 mol látky D.

Při prvním způsobu výpočtu zvolíme nejprve cestu, která spojuje počáteční a koncový stav systému. Protože při ději za konstantního tlaku nezávisí množství vyměněného tepla na cestě, volíme cestu tak, aby byl následný výpočet co nejjednodušší. Ve zvoleném příkladě je vhodné zvolit následující cestu:

1. Nejprve ochladíme 6 mol látky D resp. 12 mol látky E z teploty T_1 resp. z teploty T_2 na teplotu 298 K. Pro uvolněné teplo Q_1, $Q_1 < 0$, platí

$$Q_1 = \Delta_\mathrm{r} H^{\ominus}_1 = 6 \int_{T_1}^{298} C^{\ominus}_{p\mathrm{mD}}(T)\,\mathrm{d}T + 12 \int_{T_2}^{298} C^{\ominus}_{p\mathrm{mE}}(T)\,\mathrm{d}T \tag{3.62}$$

2. Při teplotě 298 K zreagují 4 mol látky D a 12 mol látky E na požadovaných 8 mol látky S. Tento děj je charakterizován hodnotami

$$Q_2 = \Delta_\mathrm{r} H^{\ominus}_2 = 4\Delta_\mathrm{r} H^{\ominus} \tag{3.63}$$

kde $\Delta_\mathrm{r} H^{\ominus}$ je standardní reakční entalpie reakce (3.61) při 298 K. Tuto hodnotu snadno vypočteme ze zadaných hodnot standardních slučovacích entalpií užitím vztahu (3.44).

3. Ohřejeme 8 mol látky S a 2 mol látky D z teploty 298 K na teplotu T_3. Potřebujeme tedy dodat do systému teplo Q_3, $Q_3 > 0$

$$Q_3 = \Delta_\mathrm{r} H^{\ominus}_3 = 8 \int_{298}^{T_3} C^{\ominus}_{p\mathrm{mS}}(T)\,\mathrm{d}T + 2 \int_{298}^{T_3} C^{\ominus}_{p\mathrm{mD}}(T)\,\mathrm{d}T \tag{3.64}$$

Pro množství vyměněného tepla Q zřejmě platí

$$Q = \Delta H^{\ominus} = \Delta H_1^{\ominus} + \Delta H_2^{\ominus} + \Delta H_3^{\ominus} \tag{3.65}$$

Při druhém postupu již žádnou cestu nekonstruujeme (stejně na ní nezáleží) a v případě uvedeného příkladu využíváme vztahu

$$\begin{aligned} Q = \Delta H^{\ominus} &= H^{\ominus}(\text{konec}) - H^{\ominus}(\text{počátek}) \\ H^{\ominus}(\text{konec}) &= 8H_{\mathrm{mS}}^{\ominus}(T_3) + 2H_{\mathrm{mD}}^{\ominus}(T_3) \\ H^{\ominus}(\text{počátek}) &= 6H_{\mathrm{mD}}^{\ominus}(T_1) + 12H_{\mathrm{mE}}^{\ominus}(T_2) \end{aligned} \tag{3.66}$$

kde symbolem $H_{\mathrm{m},i}^{\ominus}(T)$ značíme standardní molární entalpii i-té látky za teploty T.

Stanovení hodnoty entalpie $H_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ vyžaduje – jako např. u hodnoty výšky hory – volbu referenčního stavu. Ta bude zřejmá z následující úvahy. Pro slučovací entalpii látky R při zatím blíže neurčené teplotě T_{ref} platí

$$\Delta_{\mathrm{sl}} H_{\mathrm{mR}}^{\ominus}(T_{\mathrm{ref}}) = H_{\mathrm{mR}}^{\ominus}(T_{\mathrm{ref}}) + \sum_{\text{prvky}} \nu_i H_{\mathrm{m},i}^{\ominus}(T_{\mathrm{ref}}) \tag{3.67}$$

kde ν_i, $\nu_i < 0$, jsou stechiometrické koeficienty výchozích látek (v tomto případě prvků) dané slučovací reakce. Ve značné většině termodynamických tabulek se jako referenční stav uvažuje nulová hodnota standardní molární entalpie chemických prvků při referenční teplotě rovné 298 K (přesněji při teplotě 298,15 K; z důvodu kratšího zápisu budeme používat zaokrouhlenou hodnotu 298 K). Pod pojmem chemický prvek máme vždy na mysli nejstabilnější modifikaci za daných podmínek (viz odd. 3.5.1).

Z uvedené volby referenčního stavu vyplývá, že hodnota standardní molární entalpie obecné látky R při teplotě 298 K je rovna standardní slučovací entalpii látky R při téže teplotě (suma na pravé straně vztahu (3.67) je nulová). Pro teplotní závislost standardní molární entalpie dané látky lze tedy psát

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T) &= H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\,\mathrm{K}) + \int_{298}^{T} C_{p\mathrm{m}}^{\ominus}(T)\,\mathrm{d}T \\ &= \Delta_{\mathrm{sl}} H^{\ominus}(298\,\mathrm{K}) + \int_{298}^{T} C_{p\mathrm{m}}^{\ominus}(T)\,\mathrm{d}T \end{aligned} \tag{3.68}$$

kde hodnoty standardních slučovacích entalpií při 298 K lze pro běžné látky nalézt v literatuře.

Přesvědčte se, že oba postupy poskytují stejný výsledek. Použijte obecného vztahu mezi standardní reakční entalpií a standardními molárními entalpiemi, který v případě uvažované reakce (3.61) má tvar

$$\Delta_{\mathrm{r}} H^{\ominus}(T) = 2H^{\ominus}_{\mathrm{mS}}(T) - H^{\ominus}_{\mathrm{mD}}(T) - 3H^{\ominus}_{\mathrm{mE}}(T) \tag{3.69}$$

Postupy demonstrované na příkladu reakce (3.61) lze zřejmě snadno rozšířit na obecný případ. Budeme uvažovat zápis chemické reakce ve tvaru (3.34).

Uvažujme nejprve první způsob výpočtu. Zobecnění vztahu (3.65) vede na tvar

$$\begin{aligned} Q = \Delta H^{\ominus} &= \Delta H^{\ominus}_1 + \Delta H^{\ominus}_2 + \Delta H^{\ominus}_3 \\ \Delta H^{\ominus}_1 &= \sum_i n_{i,\mathrm{poč}} \int_{T_i}^{T^*} C^{\ominus}_{\mathrm{pm}i} \mathrm{d}T \\ \Delta H^{\ominus}_2 &= x \Delta_{\mathrm{r}} H^{\ominus}(T^*) \\ \Delta H^{\ominus}_3 &= \sum_i n_{i,\mathrm{kon}} \int_{T^*}^{T_{\mathrm{kon}}} C^{\ominus}_{\mathrm{pm}i} \mathrm{d}T \end{aligned} \tag{3.70}$$

kde $n_{i,\mathrm{poč}}$ resp. $n_{i,\mathrm{kon}}$ značí počet molů i-té látky v počátečním resp. konečném stavu. Vstupní teplota i-té látky je označena symbolem T_i, zatímco T^* je teplota, při které uvažujeme, že reakce (3.34) probíhá (obvykle volíme $T^* = 298\,\mathrm{K}$), a T_{kon} je teplota systému v konečném stavu. V obou sumách sčítáme přes všechny látky v systému (včetně eventuální inertní látky). Pro hodnotu x platí

$$x = \frac{n_{i,\mathrm{kon}} - n_{i,\mathrm{poč}}}{\nu_i}, \quad i = 1, 2, \ldots, k \tag{3.71}$$

kde x je zobecnění čísla 4 ve vztahu (3.63). Hodnota pravé strany vztahu (3.71) je stejná pro všechny látky, které se účastní reakce (3.34) (nikoliv tedy pro inertní látku, pokud se tato v systému vyskytuje). Přesvědčte se o tom u předchozího příkladu, kde pro všechny látky D,E a S je uvedená hodnota rovna čtyřem.

V případě druhého způsobu má zobecnění vztahu (3.66) tvar

$$\begin{aligned} Q = \Delta H^{\ominus} &= H^{\ominus}(\mathrm{konec}) - H^{\ominus}(\mathrm{počátek}) \\ H^{\ominus}(\mathrm{počátek}) &= \sum_i n_{i,\mathrm{poč}} H^{\ominus}_{mi}(T_i) \\ H^{\ominus}(\mathrm{konec}) &= \sum_i n_{i,\mathrm{kon}} H^{\ominus}_{mi}(T_{\mathrm{kon}}) \end{aligned} \tag{3.72}$$

kde symboly $n_{i,\text{poč}}$, $n_{i,\text{kon}}$, T_i a T_{kon} mají stejný význam jako v případě prvého způsobu výpočtu. Ve výše uvedených sumách sčítáme přes všechny látky v systému (včetně eventuální inertní látky). Hodnoty $H^{\ominus}_{mi}(T)$ určujeme ze vztahu (3.68).

Sami si odvoďte, že vztahy (3.70) a (3.72) jsou ekvivalentní, tj. poskytují stejnou hodnotu vyměněného tepla Q. Při odvození využijte zobecnění vztahu (3.69), které má tvar

$$\Delta_{\text{r}} H^{\ominus}(T) = \sum_{i=1}^{k} \nu_i H^{\ominus}_{mi}(T) \tag{3.73}$$

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 dřívek 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

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

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.

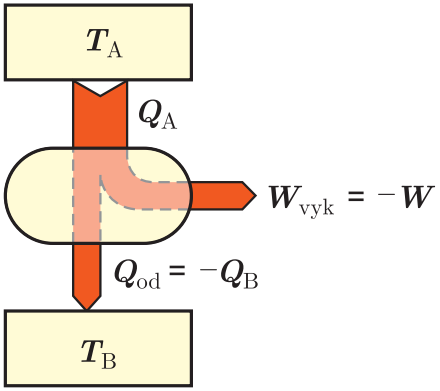
Tepelný stroj je cyklicky pracující zařízení, jež odebírá z tepelného zásobníku o teplotě T_A teplo Q_A, část převede na práci W_vyk, zbytek vrátí jinému zásobníku o nižší teplotě T_B a vrátí se do původního stavu. Schéma tepelného stroje je na obr. 4.1.

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

$$\eta = \frac{\text{vykonaná práce}}{\text{přijaté teplo}} = \frac{W_\mathrm{vyk}}{Q_\mathrm{A}} \equiv -\frac{W}{Q_\mathrm{A}} \tag{4.1}$$

Z první věty termodynamické plyne pro tepelný stroj

$$\Delta U = Q_\mathrm{A} + Q_\mathrm{B} + W$$



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}

(Připomínáme zde dohodu, že teplo a práce se chápou jako dodané do systému. Potom $W_{vyk} = -W$ a $Q_{od} = -Q_B$.) 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

$$Q_A + Q_B + W = 0 \qquad \Longrightarrow \qquad -W = Q_A + Q_B$$

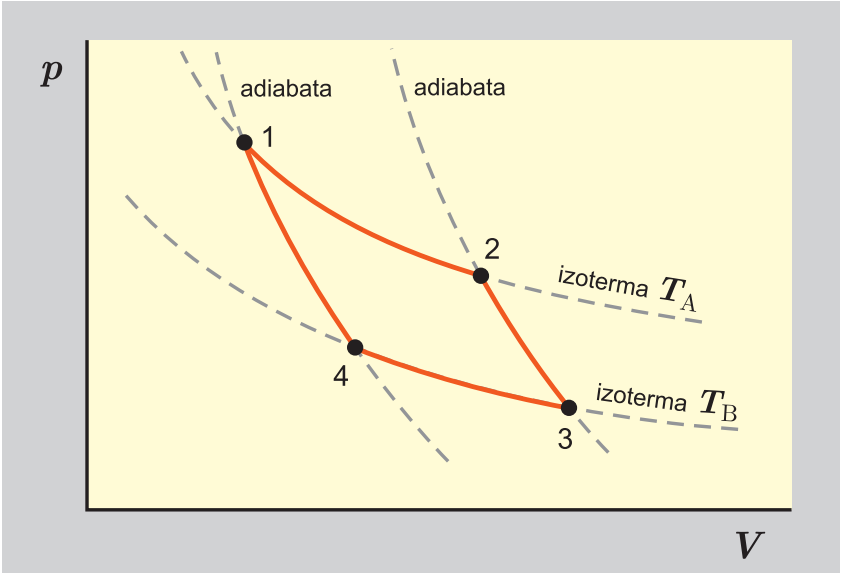
Vztah pro účinnost pak můžeme přepsat do tvaru

$$\eta = \frac{-W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_B}{Q_A} \tag{4.2}$$

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

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



Obr. 4.2: Carnotův cyklus v souřadnicích p, V

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:

$1 \to 2$: izotermická vratná expanze,
$2 \to 3$: adiabatická vratná expanze,
$3 \to 4$: izotermická vratná komprese,
$4 \to 1$: 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 $1 \to 2$ až $4 \to 1$ 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

$$\eta = \frac{T_\mathrm{A} - T_\mathrm{B}}{T_\mathrm{A}} \tag{4.3}$$

Tento jednoduchý vztah má prvořadý význam: účinnost Carnotova stroje závisí jen na teplotách zásobníků. Například je-li $T_\mathrm{A} = 600\,\mathrm{K}$ a $T_\mathrm{B} = 300\,\mathrm{K}$, máme $\eta = 0{,}5$. Je to maximálně možná účinnost. Bez změn teplot ji nelze nijak zvýšit! Stoprocentní účinnost bychom měli jen ve dvou limitních případech: při $T_\mathrm{B} = 0\,\mathrm{K}$ nebo při $T_\mathrm{A} = \infty\,\mathrm{K}$. Teplota $0\,\mathrm{K}$ však není dosažitelná, viz 4.8.2. 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)

$$\eta < \frac{T_\mathrm{A} - T_\mathrm{B}}{T_\mathrm{A}} \qquad \text{(nevratný děj)} \tag{4.4}$$

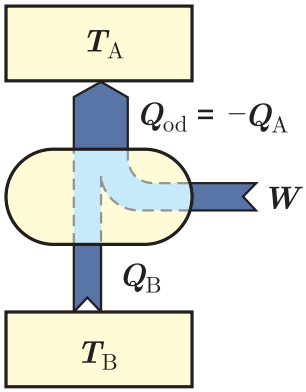
Nabízí se otázka, není-li možné navrhnout jiný, účinnější model tepelného stroje. Například zaměněním ideálního plynu za nějakou jinou látku. Nebo změnou počtu či druhu dílčích dějů tvořících cyklus. Ne, není to možné. Žádný tepelný stroj pracující mezi zásobníky o teplotách T_A a T_B nemůže mít vyšší 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

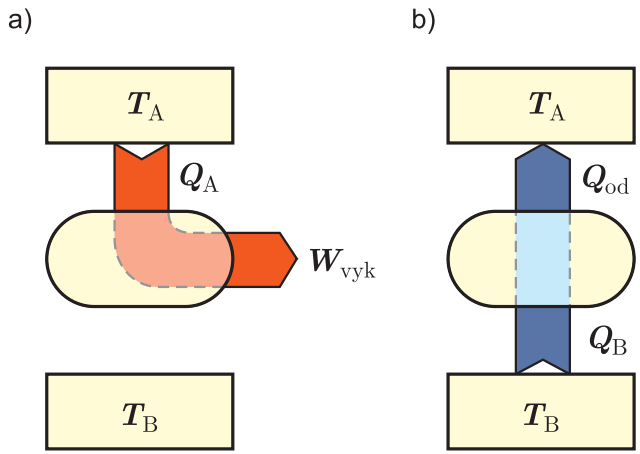
$$\beta = \frac{\text{teplo odebrané chladnějšímu zásobníku}}{\text{práce k tomu potřebná}} = \frac{Q_\mathrm{B}}{W} = \frac{T_\mathrm{B}}{T_\mathrm{A} - T_\mathrm{B}} \tag{4.5}$$



Obr. 4.3: Schéma Carnotova stroje pracujícího jako chladící 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

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.

V praxi se „obrácený“ Carnotův stroj používá buď jako **chladící zařízení**, nebo jako **tepelné čerpadlo**. Účelem chladícího 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).



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

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 sestrojit 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 sestrojit 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 4.2.5) 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 byť jen náznakem objasnili. Proto jen věřte, prosím, že předcházející souvisí s následujícím.

Entropii budeme značit symbolem S. Je postulována vztahy

$$\mathrm{d}S = \frac{đQ}{T} \qquad \text{(vratný děj)} \tag{4.6}$$

$$\mathrm{d}S > \frac{đQ}{T} \qquad \text{(nevratný děj)} \tag{4.7}$$

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

Pro adiabatický systém ($đQ = 0$) přejdou vztahy (4.6) a (4.7) na

$$\mathrm{d}S \geq 0 \qquad [\text{ad.}] \tag{4.8}$$

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 *Molekulární interpretace druhé věty termodynamické*

Termodynamické chování systému je podmíněno vzájemným působením mezi molekulami tvořícími systém. Studiem vztahů mezi chováním molekul a chováním systému jako celku se zabývá vědní obor zvaný *statistická termodynamika*, viz odd. 13.3. Ta dokazuje, že entropie souvisí s pravděpodobností. Platí vztah (13.29)

$$S = -\boldsymbol{k_B} \sum_i P_i \ln P_i, \qquad \text{přičemž} \sum_i P_i = 1 \tag{4.9}$$

kde $\boldsymbol{k_B} = \boldsymbol{R}/\boldsymbol{N_A}$ je Boltzmannova konstanta. Symbol P_i označuje pravděpodobnost, že systém bude v jistém mikroskopickém stavu i, charakterizovaném polohami a rychlostmi všech molekul (pro jednoduchost používáme jazyk klasické, nikoliv kvantové mechaniky). Sčítá se přes všechny dostupné mikroskopické stavy systému.

Termodynamický stav systému je určen několika málo proměnnými, viz odd. 1.1.2. Například termodynamický stav homogenní čisté látky je určen teplotou, tlakem a látkovým množstvím. Existuje obecně mnoho mikroskopických stavů systému (určených polohami a rychlostmi částic) slučitelných s daným termodynamickým stavem. Lze ukázat, že entropie systému je tím vyšší, čím větší je počet těchto mikroskopických stavů. Počet mikrostavů roste s rostoucí teplotou (roste počet možností, jak rozdělit energii mezi jednotlivé molekuly) a rostoucím objemem (roste počet možností, jak umístit molekuly v systému). Také entropie směsí je vyšší než entropie čistých látek.

Při nevratných procesech přechází adiabatický systém od méně pravděpodobných stavů k pravděpodobnějším a entropie podle vztahu (4.9) roste. Obrácený pochod spojený s poklesem entropie zde není zakázán, je však velmi, velmi málo pravděpodobný.

4.2.4 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 *τρέπειν*, 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 pochytat 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 ohníček. Náš psychologický čas míří stejným směrem jako čas termodynamický.

4.2.5 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 ušlechtilejší formy energie. Nebyly by problémy s jedovatými spalinami, 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 peníze[1]. 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.

[1] Aby 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 proradní badatelé neukradli?

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.

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

$$F = U - TS \tag{4.10}$$

kde U je vnitřní energie a S entropie.

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

$$G = H - TS \tag{4.11}$$

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

$$G = F + pV \tag{4.12}$$

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

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

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

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \tag{4.13}$$

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 (4.13) 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

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

Dosadíme za dU z (4.13) a dostaneme

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{4.14}$$

Pro Helmholtzovu a Gibbsovu energii obdobně

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{4.15}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{4.16}$$

Tyto rovnice dostaneme podobně jako Gibbsovu rovnici pro entalpii. Zapíšeme definiční vztahy (4.10) a (4.11) v diferenciálním tvaru a dosadíme za dU z (4.13) nebo za dH z (4.14) (zkuste sami, je to lehké).

Vztahy (4.13)–(4.16) se dají snadno odvodit. Přesto doporučujeme, abyste se je naučili nazpaměť. Budeme je často používat.

4.3.3 Přirozené proměnné

Vztah (4.13) 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

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V \tag{4.17}$$

Porovnáním této rovnice s rovnicí (4.13) dostáváme

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

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

$$đW = -p\,\mathrm{d}V + đW_{\text{jiná}}$$

Místo rovnice (4.13) nyní máme

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

Z definice Helmholtzovy energie (4.10) plyne

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

Dosadíme za $\mathrm{d}U$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + đW_{\text{jiná}} \tag{4.18}$$

Tento vztah je rozšířením rovnice (4.15). Při konstantní teplotě přejde na

$$\mathrm{d}F = -p\,\mathrm{d}V + đW_{\text{jiná}} = đW \qquad [T] \tag{4.19}$$

Integrální tvar této rovnice je

$$\Delta F = W \qquad [T] \tag{4.20}$$

Změna Helmholtzovy energie za konstantní teploty je rovna práci.

Při konstantní teplotě a objemu máme

$$\mathrm{d}F = đW_{\text{jiná}} \qquad [T, V] \tag{4.21}$$

Integrální tvar této rovnice je

$$\Delta F = W_{\text{jiná}} \qquad [T, V] \tag{4.22}$$

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)

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + đW_{\text{jiná}} \tag{4.23}$$

a při konstantní teplotě a tlaku

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

Integrální tvar této rovnice je

$$\Delta G = W_{\text{jiná}} \qquad [T, p] \tag{4.24}$$

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 $\mathrm{d}x$ na $x + \mathrm{d}x$, změní se y na $y(x + \mathrm{d}x) = y(x) + \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x$, čili o diferenciál $\mathrm{d}y = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}x$. Uvažujeme-li funkci dvou proměnných, $z(x, y)$, je nutné změny hodnoty této funkce způsobené změnami x a y sečíst, abychom dostali změnu z,

$$\mathrm{d}z = M(x, y)\,\mathrm{d}x + N(x, y)\,\mathrm{d}y \tag{4.25}$$

kde

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

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

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

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)

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{4.26}$$

Předpokladem platnosti tohoto vztahu je, aby výraz (4.25) 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 (4.13)–(4.16).

Vztah (4.26) využijeme u Gibbsových rovnic, jež jsou speciálními případy rovnice (4.25). Postup předvedeme na rovnici (4.13). Zde U odpovídá z, S odpovídá x, V odpovídá y, T odpovídá M, a nakonec $-p$ odpovídá N. Dostaneme

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{4.27}$$

Podobně z Gibbsových rovnic (4.14), (4.15) a (4.16) dostaneme (zkuste sami)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{4.28}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \tag{4.29}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \tag{4.30}$$

Rovnice (4.27) až (4.30) se nazývají Maxwellovými vztahy. První dva, rovnice (4.27) a (4.28), nejsou příliš užitečné a uvádíme je zde jen pro úplnost. Naopak (4.29) a (4.30) 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

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{4.31}$$

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

Z rovnice (4.13)

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$$

plyne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{4.32}$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \tag{4.33}$$

Dosadíme tento výsledek do (4.31) a za $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ dosadíme z Maxwellova vztahu (4.29). Dostaneme

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \tag{4.34}$$

Stejným způsobem dostaneme pro entropii jako funkci teploty a tlaku vztah

$$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\,\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \tag{4.35}$$

Zkuste tento vztah sami odvodit. Využijte rovnic (4.14) a (4.30).

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

Pro vnitřní energii platí rovnice (4.13)

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$$

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 $\mathrm{d}S$ z (4.34) a dostaneme

$$\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V \tag{4.36}$$

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 (4.36) plyne

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{4.37}$$

Stejným způsobem lze provést transformaci z $H = H(S, p)$ na $H = H(T, p)$. Kombinací rovnic (4.14) a (4.35) dostáváme

$$\mathrm{d}H = C_p \,\mathrm{d}T + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \mathrm{d}p \tag{4.38}$$

Odtud plyne

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \tag{4.39}$$

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 (4.33) plyne

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T \qquad [V] \tag{4.40}$$

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

$$\Delta S \equiv S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T}\,\mathrm{d}T \qquad [V] \tag{4.41}$$

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

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

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 (4.35) změnu entropie s teplotou při pevném tlaku

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T}\,\mathrm{d}T \qquad [p]$$

Je-li tepelná kapacita nezávislá na teplotě, pak

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

4.4.2 Změna entropie s objemem

Za konstantní teploty se rovnice (4.34) zjednoduší na

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \qquad [T] \tag{4.42}$$

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

$$\Delta S \equiv S(T, V_2) - S(T, V_1) = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \qquad [T] \tag{4.43}$$

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

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

Dosadíme tento výsledek do (4.43) a po integraci dostaneme

$$\Delta S = n\boldsymbol{R} \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad ([T],\ \text{ideální plyn}) \tag{4.44}$$

Vidíme, že entropie s rostoucím objemem roste, neboť $V_2 > V_1 \Longrightarrow \Delta S > 0$. 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

$$p = \frac{n\boldsymbol{R}T}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \qquad \Longrightarrow \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{n\boldsymbol{R}}{V - nb}$$

Dosadíme tento výsledek do (4.43) a po integraci dostaneme (zkuste sami integrovat)

$$\Delta S = n\boldsymbol{R} \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \qquad ([T],\ \text{van der Waalsův plyn}) \tag{4.45}$$

Podobně postupujeme i v případě jiných stavových rovnic.

4.4.3 Změna entropie s tlakem

Rovnice (4.35) se při konstantní teplotě zjednoduší na

$$\mathrm{d}S = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \qquad [T] \tag{4.46}$$

Integrovaný tvar rovnice je

$$\Delta S \equiv S(T, p_2) - S(T, p_1) = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \qquad [T] \tag{4.47}$$

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

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

Dosadíme tento výsledek do (4.46) a po integraci dostaneme

$$\Delta S = -n\boldsymbol{R} \ln \frac{p_2}{p_1} \qquad ([T],\ \text{ideální plyn}) \tag{4.48}$$

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 (4.36)

$$\mathrm{d}U = C_V \,\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] \mathrm{d}V$$

Při konstantním objemu je $\mathrm{d}U = C_V \,\mathrm{d}T$. Pro změnu vnitřní energie s teplotou dostáváme vztah, známý již z kap. 3,

$$\Delta U \equiv U(T_2, V) - U(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} C_V \,\mathrm{d}T \qquad [V]$$

V nejjednodušším případě je C_V konstantní a

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

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 (4.36)

$$\mathrm{d}U = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V \qquad [T]$$

Integrovaný tvar tohoto vztahu je

$$\Delta U \equiv U(T, V_2) - U(T, V_1) = \int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V \qquad [T] \tag{4.49}$$

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

Nejjednodušším případem je stavová rovnice ideálního plynu, pro kterou

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

a integrand v (4.49) je nulový. Potom

$$\Delta U = 0 \qquad ([T],\ \text{ideální plyn}) \tag{4.50}$$

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 $V = V(T, p)$, 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

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{n\boldsymbol{R}T}{V - n\,b}$$

a rovnice (4.49) přejde na (zkuste sami)

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

4.4.5 Změna entalpie s teplotou a tlakem

Pro závislost entalpie na teplotě a tlaku byl v odd. 4.3.7 odvozen vztah (4.39)

$$\mathrm{d}H = C_p\,\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p$$

Při konstantním tlaku je $\mathrm{d}H = C_p\,\mathrm{d}T$ a pro změnu s teplotou dostáváme vztah

$$\Delta H \equiv H(T_2, p) - H(T_1, p) = \int_{T_1}^{T_2} C_p\,\mathrm{d}T \qquad [p] \tag{4.51}$$

V nejjednodušším případě je C_p konstantní a

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

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 (4.39) vztah

$$\mathrm{d}H = \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p \qquad [T] \tag{4.52}$$

Jeho integrovaný tvar je

$$\Delta H \equiv H(T, p_2) - H(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p \qquad [T] \tag{4.53}$$

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

$$V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - T\frac{n\,\boldsymbol{R}}{p} = 0$$

a integrand v (4.53) je nulový. Potom

$$\Delta H = 0 \qquad ([T],\ \text{ideální plyn}) \tag{4.54}$$

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 (4.15)

$$\mathrm{d}F = -p\,\mathrm{d}V \qquad \Longrightarrow \qquad \Delta F \equiv F(T,V_2) - F(T,V_1) = -\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V \qquad [T] \tag{4.55}$$

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

$$\Delta F = n\,\boldsymbol{R}T\ln\frac{V_1}{V_2} \qquad ([T],\ \text{ideální plyn}) \tag{4.56}$$

a pro van der Waalsův plyn (proveďte sami)

$$\Delta F = n\,\boldsymbol{R}T\ln\frac{V_1-b}{V_2-b} - n^2\,a\left(\frac{1}{V_2}-\frac{1}{V_1}\right) \qquad ([T],\ \text{van der Waalsův plyn}) \tag{4.57}$$

Obdobně pro změnu Gibbsovy energie s tlakem při konstantní teplotě plyne z rovnice (4.16)

$$\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}p \qquad \Longrightarrow \qquad \Delta G \equiv G(T,p_2) - G(T,p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V\,\mathrm{d}p \qquad [T] \tag{4.58}$$

Pro ideální plyn odtud plyne

$$\Delta G = n\,\boldsymbol{R}T\ln\frac{p_2}{p_1} \qquad ([T],\ \text{ideální plyn}) \tag{4.59}$$

4.4.7 *Tepelné kapacity*

Tepelné kapacity patří mezi základní měřitelné veličiny, viz odd. 4.4.9. Izochorická tepelná kapacita, C_V, je definována vztahem (3.15), izobarická tepelná kapacita, C_p, vztahem (3.14). V kap. 3 jsme s nimi pracovali jen za předpokladu ideálního stavového chování, kdy jsou funkcemi pouze teploty. U reálných plynů, kapalin a pevných látek závisejí také na objemu či tlaku.

4.4.7.1 *Závislost C_V na objemu*

Derivace izochorické tepelné kapacity podle objemu při pevné teplotě je

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{4.60}$$

Zaměníme pořadí derivování

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

a za derivaci vnitřní energie podle objemu dosadíme z (4.37)

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \tag{4.61}$$

Integrací této rovnice dostaneme

$$C_V(V_2) = C_V(V_1) + \int_{V_1}^{V_2} T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \mathrm{d}V \quad [T] \tag{4.62}$$

Rozdíl $C_V(V_2) - C_V(V_1)$ máme tedy vyjádřen pomocí veličin, které umíme získat ze stavové rovnice. V případě ideálního plynu je (dokažte)

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

a izochorická tepelná kapacita nezávisí na objemu. Dokažte, že ani u van der Waalsovy rovnice nezávisí C_V na objemu.

4.4.7.2 *Závislost C_p na tlaku*

Derivace izobarické tepelné kapacity podle tlaku při pevné teplotě je

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{4.63}$$

Stejně jako v předchozím případě zaměníme pořadí derivování a za derivaci entalpie podle tlaku dosadíme z rov. (4.39)

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \tag{4.64}$$

Integrací této rovnice dostaneme

$$C_p(p_2) = C_p(p_1) - \int_{p_1}^{p_2} T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \mathrm{d}p \quad [T] \tag{4.65}$$

V případě ideálního plynu je (dokažte)

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0$$

Izobarická tepelná kapacita ideálního plynu tudíž nezávisí na tlaku.

4.4.7.3 *Vztah mezi C_p a C_V*

Naším cílem je vyjádřit rozdíl $C_p - C_V$ pomocí veličin, které umíme měřit či snadno vypočítat (ze stavové rovnice).

Z definic C_p a C_V plyne pro rozdíl tepelných kapacit

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial (U+pV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \tag{4.66}$$

Problematická veličina, kterou bychom rádi vyjádřili jiným způsobem, je $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$. Co to znamená, držet konstantní tlak při změně teploty? Musíme si uvědomit, že tlak, objem a teplota jsou (v homogenním systému) svázány stavovou rovnicí. Máme-li tedy U jako funkci teploty a objemu, musíme pro výpočet derivace podle teploty za konstantního tlaku měnit také objem tak, jak odpovídá změně teploty (za konstantního tlaku). Matematicky napsáno $U = U(T, V) = U(T, V(T, p))$ a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U(T, V(T, p))}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Po dosazení do (4.66)

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Potom s využitím rovnice (4.37) máme

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{4.67}$$

Dosáhli jsme cíle, protože tento vztah již na pravé straně obsahuje pouze veličiny, které se dají spočítat ze stavové rovnice. Abychom však zjednodušili výpočet pro běžné stavové rovnice, které jsou tvaru $p = p(T, V)$, dosadíme ještě za derivaci objemu podle teploty (derivace implicitní funkce)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \tag{4.68}$$

a tak (4.67) upravíme do ekvivalentního tvaru

$$C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \tag{4.69}$$

Snadno se přesvědčíme, že pro ideální plyn dostaneme z těchto rovnic Mayerův vztah (viz odd. 3.4.1) $C_p = C_V + n\boldsymbol{R}$.

4.4.8 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

$$\Delta S = \int \frac{đQ}{T} \tag{4.70}$$

Při konstantní teplotě platí

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

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

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \qquad ([T,p],\ \text{vratný fázový přechod}) \tag{4.71}$$

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

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

Ze vztahu (4.71) a (4.11) plyne, že *změna Gibbsovy energie je při vratných fázových přechodech nulová* (zkuste sami)

$$\Delta G = 0 \qquad ([T,p],\ \text{vratný fázový přechod}) \tag{4.72}$$

Tento výsledek lze dokázat ještě jinak. Z rovnice (4.16) plyne

$$\mathrm{d}G = 0 \qquad [T,p] \qquad \Longrightarrow \qquad \Delta G = 0 \qquad [T,p]$$

Mezi Helmholtzovou a Gibbsovou energií platí vztah (4.12)

$$F = G - pV \tag{4.73}$$

Odtud bezprostředně plyne

$$\Delta F = \Delta G - \Delta(pV) = -p\Delta V \qquad [T, p] \tag{4.74}$$

4.4.9 *Několik obecných poznámek*

Ukázali jsme, že aparátem termodynamiky lze počítat změny termodynamických veličin u rozmanité řady dějů. K výpočtu ovšem potřebujeme data, například číselné hodnoty některých konstant. Kde je získáme? Obvyklá odpověď studenta je, že v tabulkách. Ano, ale někdo je musel do tabulek dát. Kde je vzal?

V případě změn termodynamických veličin jednosložkového homogenního systému s teplotou, tlakem nebo objemem potřebujeme dvě věci: závislost tepelné kapacity (buď C_V nebo C_p) na teplotě a vztah mezi teplotou, tlakem a objemem, tj. stavovou rovnici[2].

Závislosti tepelných kapacit na teplotě se často popisují polynomy typu rovnice (3.22). Jak získáme konstanty a, b, c v rovnici pro různé látky? Odpověď je: měřením. Hodnoty tepelných kapacit se určují měřením v *kalorimetru* nebo, v případě ideálních plynů, se získávají ze spektroskopických dat. Výsledkem je tabulka dvojic hodnot teplota – tepelná kapacita. Pak se navrhne vhodný funkční tvar závislosti tepelné kapacity na teplotě, např. vztah (3.22). Konstanty vztahu se počítají metodou nejmenších čtverců, kterou jste probírali v matematice.

Stavové rovnice také obsahují nastavitelné konstanty, například ve stavové rovnici Benedicta, Webba a Rubina, vztah (2.28), jich je osm. Opět musíme provést pro jednotlivé látky měření. Výsledkem měření je tabulka hodnot T, p, V, n nebo T, p, V_m. Navrhne se vhodná funkční závislost, například vztah (2.28), a konstanty se určí metodou nejmenších čtverců.

Zajímají-li nás změny termodynamických veličin při fázových přechodech, měří se změna entalpie při fázovém přechodu – opět v kalorimetru. Dále se měří hustoty fází – z nich dostaneme ΔV při fázovém přechodu. Ostatní termodynamické veličiny se již dají vypočítat, viz odd. 4.4.8.

Výpočty jsou vždy levnější a rychlejší než měření. Síla termodynamiky je v tom, že dokáže mnoho věcí vypočítat. Bez měření některých základních veličin se však neobejde.

[2] Přesvědčte se nyní, prosím, na rovnicích odd. 4.4, že je to pravda. Že nic jiného nepotřebujeme.

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.

Rozlišujeme tři varianty:

a) Známe počáteční a konečný stav systému. Počítají se změny termodynamických veličin (U, S, H, F, G,...). Zde výsledek nezávisí na cestě z počátečního do konečného stavu (postuluje se, že vždy existuje alespoň jedna vratná cesta spojující oba stavy). Proto můžeme použít vzorce platné pro vratné děje.
b) Známe počáteční a konečný stav systému. Počítají se nestavové veličiny, teplo nebo práce. Zde je třeba bezpodmínečně znát cestu z výchozího do konečného bodu.
c) Známe počáteční stav systému a cestu, neznáme konečný stav. Počítají se změny termodynamických veličin. Znalost cesty se využije k určení konečného stavu.

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 míšení ideálních plynů

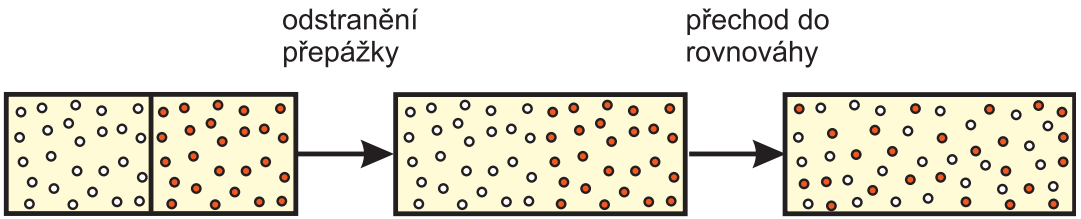
Míšení látek je typickým nevratným dějem. Při výpočtu změn termodynamických veličin je třeba nahradit tento děj vratnou cestou z výchozího stavu, což jsou čisté látky za dané teploty a tlaku, do konečného stavu, což je jejich směs za stejné teploty a tlaku.

Postup ukážeme na nejjednodušším příkladě míšení 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.

Míšení plynů můžeme rozdělit na dva dílčí děje:

a) vratná expanze plynu A z objemu V_A na objem V,
b) 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.



Obr. 4.5: Míšení ideálních plynů

Počítejme změnu entropie při tomto ději. Změna entropie s objemem je dána vztahem (4.44). Při prvním ději je

$$\Delta S_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{A}} \boldsymbol{R} \ln \frac{V}{V_{\mathrm{A}}} \qquad ([T],\ \text{ideální plyn})$$

a při druhém

$$\Delta S_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B}} \boldsymbol{R} \ln \frac{V}{V_{\mathrm{B}}} \qquad ([T],\ \text{ideální plyn})$$

Přitom platí

$$V_{\mathrm{A}} = \frac{n_{\mathrm{A}} \boldsymbol{R} T}{p} \qquad V_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{B}} \boldsymbol{R} T}{p} \qquad V = \frac{(n_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}) \boldsymbol{R} T}{p} = \frac{n \boldsymbol{R} T}{p}$$

kde n je celkové látkové množství směsi. Potom

$$\Delta S_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{A}} \boldsymbol{R} \ln \frac{n}{n_{\mathrm{A}}}, \qquad \Delta S_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B}} \boldsymbol{R} \ln \frac{n}{n_{\mathrm{B}}} \qquad ([T],\ \text{ideální plyn})$$

Celková změna entropie je součtem obou dílčích změn

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\mathrm{A}} + \Delta S_{\mathrm{B}} = -n_{\mathrm{A}} \boldsymbol{R} \ln \frac{n_{\mathrm{A}}}{n} - n_{\mathrm{B}} \boldsymbol{R} \ln \frac{n_{\mathrm{B}}}{n} \\ &= -n_{\mathrm{A}} \boldsymbol{R} \ln x_{\mathrm{A}} - n_{\mathrm{B}} \boldsymbol{R} \ln x_{\mathrm{B}} \qquad ([T, p],\ \text{ideální plyn}) \end{aligned} \tag{4.75}$$

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 (4.75) plyne, že je vždy kladná.

Vztah (4.75) lze snadno zobecnit na případ míšení k ideálních plynů

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

případně vztaženo na jeden mol směsi[3]

$$\Delta S_\mathrm{m} = -\boldsymbol{R} \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i \tag{4.76}$$

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

$$\Delta U_\mathrm{m} = 0 \qquad \Delta H_\mathrm{m} = 0 \qquad ([T,p],\ \text{ideální plyn})$$

Při odvození **směšovací Helmholtzovy energie** a **směšovací Gibbsovy energie** využijeme tyto výsledky, definiční vztahy (4.10) a (4.11) a vztah (4.75) pro směšovací entropii ideálních plynů. Pro směšovací Helmholtzovu energii dostaneme

$$\Delta F_\mathrm{m} = \Delta U_\mathrm{m} - T\Delta S_\mathrm{m} = \boldsymbol{R}T\left(x_\mathrm{A} \ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B} \ln x_\mathrm{B}\right) \qquad ([T,p],\ \text{ideální plyn})$$

Zcela stejně dostaneme pro směšovací Gibbsovu energii

$$\Delta G_\mathrm{m} = \boldsymbol{R}T\left(x_\mathrm{A} \ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B} \ln x_\mathrm{B}\right) \qquad ([T,p],\ \text{ideální plyn}) \tag{4.77}$$

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.

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

Vzorec (4.77) spolu s (4.24) můžeme použít k odhadu minimální energie potřebné na separaci plynů při nízkých tlacích (proč ne při vysokých?[4]). Spojením rovnic dostaneme

$$W_{\text{jiná}} = -\boldsymbol{R}T\left(n_{\mathrm{A}} \ln x_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}} \ln x_{\mathrm{B}}\right)$$

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

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

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 nehospodárný. 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 nejnižší 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.

4.5.2 *Nevratná adiabatická expanze*

Dalším typickým příkladem nevratného děje je expanze plynu proti (nižšímu) vnějšímu tlaku. Postup ukážeme na jednoduchém příkladě nevratné adiabatické expanze ideálního plynu s konstantními tepelnými kapacitami. Výchozí stav bude charakterizován teplotou T_{A} a tlakem p_{A}, konečný stav T_{B} a p_{B}. Vnější tlak bude v průběhu expanze konstantní a roven tlaku systému na konci děje, p_{B}.

Výchozí i konečný stav jsou tedy známy. Nejprve budeme počítat změny termodynamických veličin (varianta (a) na začátku odd. 4.5). Nevratnou expanzi nahradíme sledem dvou dějů,

1. vratnou změnou teploty z T_{A} na T_{B} při pevném tlaku p_{A},
2. vratnou změnou tlaku z p_{A} na p_{B} při pevné teplotě T_{B}.

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

Pro změnu vnitřní energie, entalpie a entropie platí (měli byste to umět odvodit!)

$$\Delta U = C_V(T_\mathrm{B} - T_\mathrm{A}), \quad \Delta H = C_p(T_\mathrm{B} - T_\mathrm{A}), \quad \Delta S = C_p \ln \frac{T_\mathrm{B}}{T_\mathrm{A}} - n\boldsymbol{R} \ln \frac{p_\mathrm{B}}{p_\mathrm{A}} \tag{4.78}$$

Všimněte se, že při výpočtu termodynamických veličin jsme vůbec nevyužili informaci o cestě, tj. o tom, že se jedná o nevratnou adiabatickou expanzi.

Zabývejme se nyní výpočtem tepla a práce – varianta (b). Ten je velmi jednoduchý. Jde o adiabatický děj – teplo je tedy nulové. Práce je rovna změně vnitřní energie

$$W = \Delta U \tag{4.79}$$

Můžeme ji (se stejným výsledkem) počítat i jinak

$$W = -\int_{V_\mathrm{A}}^{V_\mathrm{B}} p_\mathrm{vn} \mathrm{d}V = -p_\mathrm{B}(V_\mathrm{B} - V_\mathrm{A}) \tag{4.80}$$

Věnujme se nakonec variantě (c). Uvažujme stejný děj, ale konečný stav systému nebude zadán úplně. Budeme znát p_B, ne však T_B. T_B chceme vypočítat. Jak to uděláme? Velmi jednoduše. Spojíme rovnice (4.79) a (4.80)

$$\Delta U = -p_\mathrm{B}(V_\mathrm{B} - V_\mathrm{A})$$

Za ΔU dosadíme $C_V(T_\mathrm{B} - T_\mathrm{A})$ a osamostatníme T_B

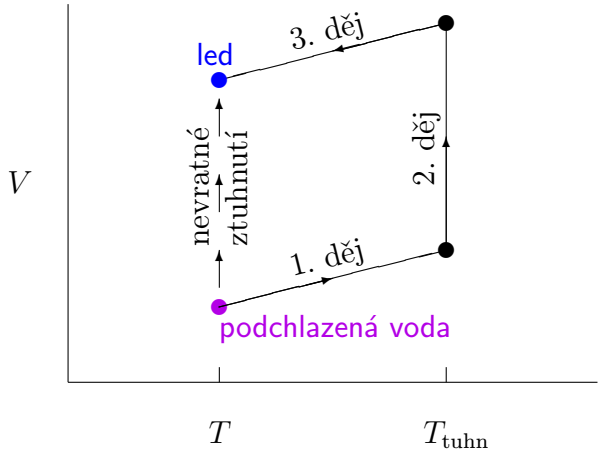
$$T_\mathrm{B} = T_\mathrm{A} - \frac{-p_\mathrm{B}(V_\mathrm{B} - V_\mathrm{A})}{C_V} \tag{4.81}$$

Toť vše. Vlastně ještě ne. Objemy V_A a V_B určíme ze stavové rovnice ideálního plynu.

Otázka: Proč jsme k výpočtu T_B nepoužili Poissonovu rovnici (3.32)?

A ještě jedna otázka: Při vratné adiabatické expanzi je změna entropie nulová. Při nevratné adiabatické expanzi je změna entropie kladná. Říkali jsme, že změna entropie nezávisí na cestě (stavová veličina). Jak to, že při vratné cestě dostáváme jiný výsledek než při nevratné?

Přemýšlejte sami, odpověď najdete v poznámce pod čarou[5].



Obr. 4.6: Nevratné izotermické ztuhnutí podchlazené vody

4.5.3 *Nevratné ztuhnutí podchlazené kapaliny*

Posledním příkladem typicky nevratného děje je ztuhnutí kapaliny při teplotě $T < T_{\text{tuhn}}$ a tlaku $p = p_{\text{tuhn}}$, například ztuhnutí vody při teplotě $-10\,°\text{C}$ a atmosférickém tlaku. Známe výchozí i konečný stav systému a počítáme změny termodynamických veličin. Jedná se tedy opět o variantu (a).

Nevratný fázový přechod nahradíme sledem tří vratných dějů (viz obr. 4.6):

1. vratné ohřátí podchlazené kapaliny z teploty T na teplotu tuhnutí T_{tuhn} (ta je u čistých látek totožná s teplotou tání),
2. vratné ztuhnutí kapaliny,
3. vratné ochlazení pevné látky z teploty T_{tuhn} na teplotu T.

Pro změnu entropie platí

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}} S = \int_T^{T_{\text{tuhn}}} \frac{C_p^{(\text{l})}}{T}\,\mathrm{d}T + \frac{\Delta_{\text{tuhn}} H}{T_{\text{tuhn}}} + \int_{T_{\text{tuhn}}}^{T} \frac{C_p^{(\text{s})}}{T}\,\mathrm{d}T$$

[5] Máme-li při vratné i nevratné adiabatické expanzi stejný výchozí bod, T_{A}, p_{A}, nemůžeme mít stejný koncový bod. U vratného děje můžeme vypočítat teplotu na konci děje z Poissonovy rovnice (3.32), u nevratného děje z rovnice (4.81). Tyto teploty jsou různé.

kde první člen na pravé straně odpovídá ohřátí, druhý vratnému ztuhnutí a třetí ochlazení. Pro změnu entalpie platí obdobný vztah

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}} H = \int_{T}^{T_{\text{tuhn}}} C_p^{(\text{l})}\,\mathrm{d}T + \Delta_{\text{tuhn}} H + \int_{T_{\text{tuhn}}}^{T} C_p^{(\text{s})}\,\mathrm{d}T$$

Každý zkoušející bude nesmírně rád, dokážete-li tyto vztahy odvodit (je to jednoduché). Vztahy se dají ještě upravit:

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}} S = \frac{\Delta_{\text{tuhn}} H}{T_{\text{tuhn}}} + \int_{T_{\text{tuhn}}}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\,\mathrm{d}T$$

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}} H = \Delta_{\text{tuhn}} H + \int_{T_{\text{tuhn}}}^{T} \Delta C_p\,\mathrm{d}T$$

kde $\Delta C_p = C_p^{(\text{s})} - C_p^{(\text{l})}$.

Změny ostatních termodynamických veličin počítáme z jejich definičních vztahů. Například změna Gibbsovy energie je[6]

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}} G = \Delta_{\text{nevr.tuhn}} H - T\Delta_{\text{nevr.tuhn}} S$$

Na konci tohoto oddílu si dovolujeme nabídnout malé cvičení v úpravě výrazů. Za předpokladu $\Delta C_p = 0$ dokažte vztah

$$\Delta_{\text{nevr.tuhn}} G = \Delta_{\text{nevr.tuhn}} H \left(1 - \frac{T}{T_{\text{tuhn}}}\right)$$

Tento vzoreček se poměrně často používá, ať již z neznalosti dat o tepelných kapacitách, či z pouhého pohodlí.

4.5.4 *Vynucené děje*

Jak víte, termodynamické děje se dělí na vratné (v přírodě vzácné) a nevratné (těch je většina). Mohou existovat ještě nějaké jiné děje, děje opačné k nevratným? Například takové, kdy teplo přechází z chladnějšího místa na teplejší, či směs se rozděluje na své čisté složky? První, co

[6] Při vratném fázovém přechodu je změna Gibbsovy energie nulová, viz rovnice (4.72). Lze dokázat, že při nevratných fázových přechodech je vždy záporná, viz 4.6.

člověka napadne je, že nemohou. Vždyť je to proti druhé větě. Přesto však tyto děje existují. Musí se jim však pomoci, dodat energii, aby běžely. V chladničkách se transportuje teplo z mrazáku do místnosti, v rektifikačních kolonách se dělí směs na své složky. V literatuře se nijak nenazývají. Proto jsme si dovolili pro ně vymyslet název, jenž je záhlavím tohoto oddílu.

Vedle již dříve uvedených příkladů vynucených dějů (cyklus v chladícím stroji, odd. 4.1.2, separace složek vzduchu na konci oddílu 4.5.1) zde uvedeme ještě jeden: roztavení pevné látky při nižší teplotě než je její teplota tání (třeba kuchyňské soli při pokojové teplotě). Děj můžeme rozdělit na tři dílčí děje. Ohřátí pevné látky na teplotu tání, její roztavení, ochlazení taveniny na původní teplotu (bude v podchlazeném stavu).

Je zřejmé, že jde o podobný případ jako je tuhnutí podchlazené kapaliny. Jenom dílčí děje mají obrácený směr (viz odd. 4.5.3). Příslušné vztahy pro změnu entalpie, entropie a Gibbsovy energie se liší jen tím, že místo indexů označujících tuhnutí jsou v nich indexy označující tání a že $\Delta C_p = C_p^{(\mathrm{l})} - C_p^{(\mathrm{s})}$.

K čemu je tento příklad dobrý? To se dozvíte v odd. 6.6.7 pojednávajícím o výpočtech rozpustnosti pevných látek v kapalinách. Zde předesíláme, že rozpouštění se popíše sledem dvou dílčích dějů: roztavením pevné látky a smíšením kapalin.

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)

$$\mathrm{d}S > \frac{đQ}{T} \qquad \text{(nevratný děj)}$$

zavedená v odd. 4.2.2. Nerovnici přepíšeme do tvaru

$$đQ < T\mathrm{d}S$$

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

$$\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V < T\mathrm{d}S$$

neboli

$$\mathrm{d}U < T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \qquad \text{(nevratný děj)}$$

Porovnejme tuto nerovnici s rovnicí (4.13)

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$$

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

$$\mathrm{d}U < 0 \qquad ([S,V],\ \text{nerovnováha}) \tag{4.82}$$

$$\mathrm{d}U = 0 \qquad ([S,V],\ \text{rovnováha}) \tag{4.83}$$

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)

$$\mathrm{d}G \leq 0 \qquad [T, p] \tag{4.84}$$

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 (4.84) $\mathrm{d}G = 0$, a odtud plyne

$$\Delta G = 0$$

Tento výsledek jsme odvodili jiným způsobem v 4.4.8, viz rovnice (4.72).

Pro úplnost zde ještě přepíšeme vztah (4.8)

$$\mathrm{d}S \geq 0 \qquad \text{(izolovaný systém)}$$

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.

4.6.2 *Gibbsovy rovnice v otevřeném systému – chemický potenciál*

V tomto oddíle budeme uvažovat *otevřený*, homogenní, jednosložkový systém, ve kterém probíhají jen vratné děje a koná se jen objemová práce. V otevřeném systému závisejí termodynamické funkce nejen na svých přirozených proměnných, ale také na látkovém množství. Pro

diferenciál vnitřní energie platí místo Gibbsovy rovnice (4.13) obecnější vztah

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \tag{4.85}$$

Veličina μ se nazývá **chemickým potenciálem**. Gibbsovy rovnice pro entalpii, Helmholtzovu energii a Gibbsovu energii lze získat pomocí (4.85) a vztahů (3.10), (4.10) a (4.11). Postup je stejný jako v odd. 4.3.2. Zopakujte si jej. Výsledkem jsou tyto diferenciální formy

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n \tag{4.86}$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \tag{4.87}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n \tag{4.88}$$

Ze vztahu (4.85) plyne

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \tag{4.89}$$

Platí ovšem také

$$\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} \tag{4.90}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} \tag{4.91}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \tag{4.92}$$

Z těchto čtyř ekvivalentních definic je nejpraktičtější (4.92), neboť mnohem častěji pracujeme s proměnnými T, p než např. S, V. Protože

$$G = nG_\mathrm{m} \qquad [T, p]$$

je chemický potenciál čisté látky roven molární Gibbsově energii

$$\mu = G_\mathrm{m} \tag{4.93}$$

Chemický potenciál se však nerovná molární Helmholtzově energii, entalpii nebo entropii. Proč? Odpověď je pod čarou[7].

[7] Pro libovolnou extenzivní veličinu X platí $X = n\,X_\mathrm{m}$ jen při pevné teplotě a tlaku, viz odd. 1.1.1.

4.6.3 *Závislost chemického potenciálu na tlaku a teplotě*

Ze skutečnosti, že chemický potenciál je roven molární Gibbsově energii, plyne

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_\mathrm{m} \tag{4.94}$$

Pokuste se tuto rovnici dokázat. Nebudete-li vědět jak, čtěte poznámku pod čarou[8]. Integrací rovnice dostáváme

$$\mu(T,p) = \mu(T,p^\mathrm{st}) + \int_{p^\mathrm{st}}^{p} V_\mathrm{m}\,\mathrm{d}p \quad [T] \tag{4.95}$$

kde p^st je zvolený standardní tlak. Pro ideální plyn po dosazení $V_\mathrm{m} = \boldsymbol{R}T/p$ dostaneme

$$\mu^\mathrm{id}(T,p) = \mu^\mathrm{id}(T,p^\mathrm{st}) + \boldsymbol{R}T\ln\frac{p}{p^\mathrm{st}} \qquad (\text{id. plyn}) \tag{4.96}$$

Pro derivaci chemického potenciálu podle teploty platí (dokažte)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_\mathrm{m} \tag{4.97}$$

Integrovaný tvar je

$$\mu(T,p) = \mu(T_0,p) - \int_{T_0}^{T} S_\mathrm{m}\mathrm{d}T \tag{4.98}$$

4.6.4 *Fyzikální význam chemického potenciálu*

Chemický potenciál určuje směr nevratných chemických a fyzikálních dějů. Nevíme-li, například, zda za dané teploty a tlaku je stabilním skupenským stavem látky kapalina nebo plyn, vypočteme chemický potenciál v kapalině a v plynu. Jestliže

$$\mu^{(\mathrm{l})} > \mu^{(\mathrm{g})}$$

je stabilní plyn. Jiným příkladem je chemická reakce A $\rightarrow$ B. Jestliže za dané teploty, tlaku a složení reagující směsi je

$$\mu_\mathrm{A} > \mu_\mathrm{B}$$

[8] Poslední rovnice z odd. 4.3.3, zapsaná pro 1 mol, je $\left(\frac{\partial G_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T = V_\mathrm{m}$.

běží reakce zleva doprava. V případě rovnováhy, ať již chemické nebo fázové, jsou si chemické potenciály rovny. Chemický potenciál nachází hlavní uplatnění při studiu chemických rovnováh (viz kap. 7) a fázových rovnováh (viz kap. 6).

4.6.5 *Fugacita a fugacitní koeficient*

Pro závislost chemického potenciálu ideálního plynu na tlaku platí vztah (4.96). Lewis zapsal vztah pro chemický potenciál reálného plynu tak, že v logaritmu vzorce (4.96) formálně nahradil tlak jakýmsi „korigovaným“ tlakem f

$$\mu(T,p) = \mu^{\mathrm{id}}(T,p^{\mathrm{st}}) + \boldsymbol{R}T \ln \frac{f(T,p)}{p^{\mathrm{st}}} \tag{4.99}$$

„Korigovaný“ tlak f nazval **fugacitou** (prchavostí) a uvedený vztah je její definicí. Odlogaritmováním z něj dostaneme explicitní vztah

$$f = p^{\mathrm{st}} \exp\left[\frac{\mu(T,p) - \mu^{\mathrm{id}}(T,p^{\mathrm{st}})}{\boldsymbol{R}T}\right] \tag{4.100}$$

Fugacita má rozměr tlaku. Podíl fugacity a tlaku je bezrozměrný a se nazývá **fugacitním koeficientem**

$$\varphi = \frac{f}{p} \tag{4.101}$$

Porovnáme-li rovnice (4.96) a (4.99), vidíme, že u ideálního plynu je fugacita rovna tlaku

$$f(T,p) = p \qquad \text{(ideální plyn)} \tag{4.102}$$

Z definice fugacitního koeficientu je zřejmé, že pro ideální plyn je roven jedné.

Pro reálné plyny, kapaliny a pevné látky je fugacitní koeficient funkcí teploty a tlaku. Nejčastěji se počítá buď ze stavových rovnic, nebo se využívá teorému korespondujících stavů, viz odd. 2.2.6. Na teorému korespondujících stavů je založen diagram závislosti fugacitního koeficientu jako funkce redukované teploty a redukovaného tlaku, který můžete najít v učebním textu *Příklady a úlohy z fyzikálních chemie I*, str. 158.

Závislosti fugacity na tlaku a teplotě můžeme získat pomocí již odvozených závislostí pro chemický potenciál. Po určitém úsilí lze dokázat, že

$$\ln f(T,p) = \ln p + \frac{1}{\boldsymbol{R}T}\int_0^p \left(V_\mathrm{m} - \frac{\boldsymbol{R}T}{p}\right)\mathrm{d}p \tag{4.103}$$

a

$$\ln f(T,p) = \ln f(T_0,p) - \int_{T_0}^{T} \frac{H_\mathrm{m} - H_\mathrm{m}^\mathrm{id}}{\boldsymbol{R}T^2}\,\mathrm{d}T \tag{4.104}$$

Fugacita nachází v termodynamice stejné uplatnění jako chemický potenciál a je převážně věcí osobního vkusu, která veličina se při určování směru dějů a studiu rovnováh používá. Tak například, je-li za daných podmínek fugacita kapaliny vyšší než plynu, bude se kapalina vypařovat. Při rovnosti fugacit jsou kapalina a její pára v rovnováze (srovnej s předcházejícím oddílem).

4.7 *Některé další aplikace*

4.7.1 *Jouleův-Thomsonův jev*

V provozech, kde se pracuje se stlačenými plyny (o tlacích mnoha MPa), pozorují zajímavý jev. Jestliže se do reaktoru, kde je nižší (např. atmosférický) tlak, vpustí plyn přes redukční ventil, plyn se někdy ochlazuje (např. dusík) a jindy ohřívá (vodík). Tlakový zásobník je přitom tak velký, že se v něm teplota ani tlak prakticky nemění[9]. Tento jev, tj. změna teploty plynu, který proudí tryskou (redukčním ventilem, kapilárou, fritou), se nazývá **Jouleův-Thomsonův jev**.

Zkoumejme plyn proudící trubicí, jež je adiabaticky izolována od okolí. Postavme proudícímu plynu do cesty překážku, například trysku nebo fritu. Tlak před překážkou bude vyšší než za ní (expanzi plynu přes překážku nazývají technici škrcením plynu). Označme teplotu plynu před tryskou T_1, jeho tlak p_1 a objem, jenž projde systémem za jednotku času, označíme V_1. Teplota za tryskou bude T_2, tlak p_2 a objem V_2. Poměr změny teploty (ohřátí či ochlazení) odpovídající danému tlakovému spádu při škrcení

$$\mu_{\mathrm{int}} = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} \tag{4.105}$$

nazýváme **integrálním Jouleovým-Thomsonovým koeficientem**. Tlak za tryskou p_2 je vždy menší než p_1, jmenovatel vztahu je tedy záporný. Jestliže je také $T_2 < T_1$, pak $\mu_{\mathrm{int}} > 0$. Za podmínek, kdy je Jouleův-Thomsonův koeficient kladný, se plyn při škrcení ochlazuje. Tak tomu je u vzduchu za pokojové teploty a běžných (ne extrémně vysokých) tlaků. Je-li Jouleův--Thomsonův koeficient záporný, plyn se při škrcení ohřívá. Tak tomu je u helia při běžných teplotách.

Nyní dokážeme, že škrcení je izoentalpickým dějem. K tomu, abychom protlačili objem V_1 plynu za konstantního tlaku p_1 tryskou, potřebujeme do systému dodat práci

$$W_1 = -\int_{V1}^{0} p_1 \,\mathrm{d}V = -p_1(0 - V_1) = p_1 V_1$$

[9] Tento jev je třeba odlišit od adiabatické expanze např. při uvolnění ventilku duše jízdního kola či napíchnutí bombičky s N_2O při výrobě šlehačky. Zde se ochlazuje vratnou adiabatickou expanzí již plyn v duši nebo bombičce, protože jeho tlak klesá (viz odd. 4.7.2 a 3.4.2). Toto ochlazení je mnohem větší než změna teploty vyplývající z Jouleova-Thomsonova jevu. I kdybychom napumpovali duši vodíkem, který se při škrcení ohřívá, bude se ventilek při vypouštění ochlazovat.

Práci potřebnou na expanzi plynu za tryskou (bude záporná, vysvětlete) dostaneme podobně

$$W_2 = -\int_0^{V_2} p_2 \,\mathrm{d}V = -p_2 V_2$$

Protože uvažujeme adiabatický systém, platí

$$\Delta U = W$$

kde $W = W_1 + W_2$. $\Delta U = U_2 - U_1$ je změna vnitřní energie při uvažovaném ději. Po dosazení za W a ΔU dostáváme

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad \Longrightarrow \quad U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \quad \Longrightarrow \quad H_2 = H_1$$

Jouleův-Thomsonův děj probíhá za konstantní entalpie, což jsme chtěli dokázat.

Zavedeme nyní **diferenciální Jouleův-Thomsonův koeficient** vztahem

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{4.106}$$

Budeme se snažit tento koeficient vyjádřit pomocí měřitelných veličin (viz odd. 4.4.9). Pro totální diferenciál entalpie jako funkce teploty a tlaku platí

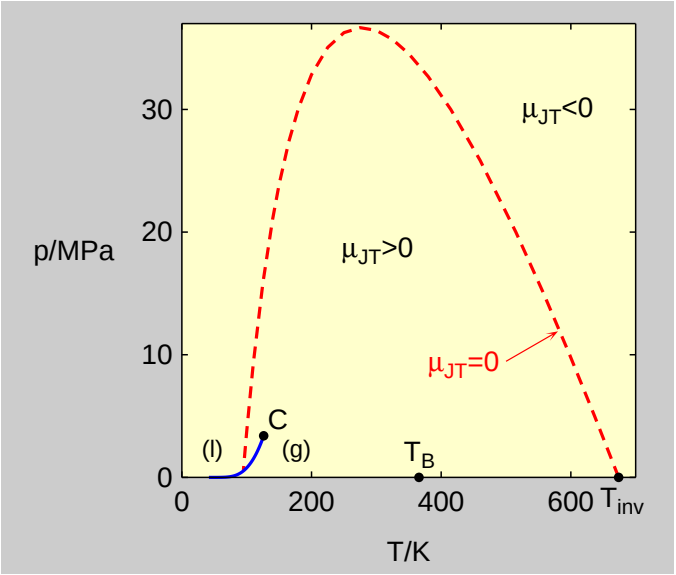
$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

Odtud plyne

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \tag{4.107}$$

Do čitatele dosadíme z (4.39). Jmenovatel zlomku je izobarická tepelná kapacita, C_p. Potom

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} \tag{4.108}$$



Obr. 4.7: Závislost inverzní teploty na tlaku pro dusík vypočtená pomocí Redlichovy-Kwongovy rovnice (– – –). C je kritický bod, křivka z něj vycházející (——) je rovnováha kapalina–pára. T_{inv} je inverzní teplota v limitě nulového tlaku. Pro orientaci je zakreslena i Boyleova teplota T_{B}.

Jouleův-Thomsonův koeficient je funkcí teploty a tlaku. Stejně jako v případě integrálního koeficientu μ_{int} platí:

$$\mu_{\mathrm{JT}} > 0 \qquad \text{teplota při škrcení klesá} \tag{4.109}$$

$$\mu_{\mathrm{JT}} < 0 \qquad \text{teplota při škrcení roste} \tag{4.110}$$

Teplota, při které je Jouleův-Thomsonův koeficient nulový, $\mu_{\mathrm{JT}} = 0$, se nazývá **inverzní teplotou** a budeme ji značit T_{inv}. Je to teplota, kdy čitatel zlomku (4.108) je nulový. Inverzní teplota závisí na tlaku, viz obr. 4.7. Obvykle, když se o inverzní teplotě hovoří a nespecifikuje se tlak, rozumí se limita při nulovém tlaku.

Zkusme spočítat μ_{JT} a inverzní teplotu ideálního plynu. Protože

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = T\,\frac{n\boldsymbol{R}}{p} - V = 0$$

plyne z rovnice (4.108), že Jouleův-Thomsonův koeficient ideálního plynu je při všech teplotách a tlacích nulový. Při škrcení by se ideální plyn ani neohříval ani neochlazoval. Existence Jouleova-Thomsonova jevu je tak pádným experimentálním důkazem toho, že skutečné plyny se nechovají jako ideální ani za nízkých tlaků, dokonce ani za tlaku nulového, jak vyplyne z následujícího textu.

Výpočet Jouleova-Thomsonova koeficientu pro van der Waalsův plyn je obtížnější, neboť v rovnici (4.108) vystupuje objem. Vyjádření objemu z van der Waalsovy rovnice je sice možné, ale nepraktické. Omezme se tedy na výpočet v limitě nulového tlaku.

Při nízkých tlacích můžeme každou stavovou rovnici nahradit viriálním rozvojem ukončeným členem s druhým viriálním koeficientem

$$z = 1 + \frac{B}{\boldsymbol{R}T}\,p$$

odkud jednoduchou úpravou dostaneme objem a jeho derivaci podle teploty

$$V = \frac{n\boldsymbol{R}T}{p} + nB \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{n\boldsymbol{R}}{p} + n\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T}$$

Dosadíme do vztahu (4.108)

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \frac{T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} - B}{C_{p\mathrm{m}}} \tag{4.111}$$

Tento vztah platí obecně v limitě nulového tlaku. Pro van der Waalsovu rovnici jsme odvodili pro druhý viriální koeficient vztah (2.33), $B = b - a/(\boldsymbol{R}T)$. Pro objem systému potom dostaneme

$$V = \frac{n\boldsymbol{R}T}{p} + n\left(b - \frac{a}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

Nyní to už bude jednoduché. Dosadíme za objem a jeho derivaci podle teploty do (4.108). Dostaneme

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \frac{2a/\boldsymbol{R}T - b}{C_{p\mathrm{m}}}$$

Odtud pro inverzní teplotu pak plyne jednoduchý vztah

$$T_{\mathrm{inv}} = \frac{2a}{\boldsymbol{R}b} \qquad (p = 0,\ \text{van der Waals}) \tag{4.112}$$

Tabulka 4.1: Porovnání experimentálních kritických, Boyleových a inverzních teplot několika plynů

látka	T_c	T_B	T_{inv}	T_{inv}/T_c
He	5,2	25,8	40	7,7
H_2	33,2	109,8	202	6,1
Ne	44,4	122,1	231	5,2
N_2	126,2	326,8	621	4,9
Ar	150,8	411,7	780	5,2
O_2	154,6	405,8	764	4,9
CH_4	190,6	508,8	968	5,1

V oddíle 2.2.5 jsme odvodili vztahy mezi konstantami van der Waalsovy rovnice a kritickými veličinami (viz (2.53)) a v oddíle 2.2.4 vztah pro Boyleovu teplotu (2.35). Porovnáním těchto vztahů dostáváme

$$T_{\mathrm{inv}} = 2T_B = \frac{27}{4}T_c \qquad (p = 0,\ \text{van der Waals}) \tag{4.113}$$

Inverzní teplota při nulovém tlaku je vysoká; van der Waalsova rovnice předpovídá, že je dvakrát vyšší než Boylova a téměř sedmkrát vyšší než kritická. V tab. 4.1 je porovnání experimentálních hodnot těchto teplot pro několik běžných plynů.

4.7.2 *Izoentropické škrcení*

Budeme opět uvažovat plyn proudící trubicí adiabaticky izolovanou od okolí. Nechť překážkou postavenou do cesty plynu není frita ani tryska, ale turbína, jež bude proudícímu plynu odebírat energii a konat práci. To povede rovněž k ochlazování plynu. Protože energii odebíráme (ve formě práce), bude ochlazování mnohem intenzivnější.

Za předpokladu, že proudění přes turbínu je vratný proces, půjde o děj izoentropický (vratný a adiabatický). Plyne to z rovnice (4.6).

Pro tento děj lze definovat veličinu μ_S, obdobu diferenciálního (tj. rozdíl tlaků před a za turbínou je infinitezimálně malý) Jouleova-Thomsonova koeficientu

$$\mu_\mathrm{S} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \tag{4.114}$$

Upravme tuto rovnici do tvaru vhodného pro výpočty. Stejným postupem jako při přechodu od vztahu (4.106) k (4.108) dostaneme

$$\mu_\mathrm{S} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} \tag{4.115}$$

U izoentropického škrcení nemá smysl definovat obdobu inverzní teploty. U plynů vždy a u kapalin v drtivé většině případů je $\mu_\mathrm{S} > 0$, a proto tekutina expandující přes turbínu se ochlazuje. Jednou z mála výjimek je kapalná voda mezi 0 a 4 °C, kdy její objem při zvyšování teploty klesá a teplota roste.

Porovnejme vzorce (4.115) a (4.108). Jmenovatelé jsou stejní, čitatel v (4.108) je menší o objem V. Při izoentropickém škrcení bude proto pokles teploty vždy větší než při izoentalpickém.

Nakonec zkusme spočítat hodnotu μ_S pro ideální plyn. Po dosazení $V = n\boldsymbol{R}T/p$ a $C_p = nC_{p,\mathrm{m}}$ do rov. (4.115) dostaneme

$$\mu_\mathrm{S} = \frac{T\frac{n\boldsymbol{R}}{p}}{nC_{p,\mathrm{m}}} = \frac{T}{p}\frac{\boldsymbol{R}}{C_{p,\mathrm{m}}} = \frac{T}{p}\frac{\kappa-1}{\kappa} \tag{4.116}$$

kde κ je Poissonova konstanta definovaná rovnicí (3.28). Budeme-li dále předpokládat, že κ nezávisí na teplotě, dostaneme z definice (4.114) a rovnice (4.116) po separaci proměnných a integraci Poissonovu rovnici (3.32). Zopakujme ještě, že μ_JT se pro ideální plyn rovná nule.

4.7.3 *Zkapalňování plynů*

Nejjednodušší způsob, jak plyn zkapalnit, spočívá v jeho izotermickém stlačení. Při tlaku převyšujícím tlak nasycených par při dané teplotě (tlak nasycených par, viz odd. 2.2.2) dochází ke kondenzaci. Tento postup však můžeme použít jen při teplotách nižších než kritická.

Mnoho běžných plynů má kritickou teplotu mnohem nižší než jsou teploty pokojové, např. dusík má $T_c = 126\,\mathrm{K}$. Tyto plyny byly svého času považovány za permanentní (stálé), tj. nikdy nezkapalnitelné.

Jinou možností je ochlazení plynu na teplotu kondenzace. V minulosti však nebyly prostředky k dosažení teplot nižších než, dejme tomu, $-30\,^\circ\mathrm{C}$. V tomto směru se stal převratným objev Jouleova-Thomsonova jevu. Je-li plyn pod svou inverzní teplotou, je μ_{JT} kladný (viz obr. 4.7) a teplota při expanzi tryskou klesá. Ochlazený plyn se znovu stlačí a znovu nechá expandovat tryskou. To se opakuje tolikrát, až se dosáhne teploty kondenzace. Tímto postupem se podařilo zkondenzovat většinu tzv. permanentních plynů, neboť jejich inverzní teplota je vyšší než pokojová (viz tab. 4.1).

U několika nejlehčích plynů je inverzní teplota výrazně nižší než pokojová. U neonu je to $231\,\mathrm{K}$, u vodíku $202\,\mathrm{K}$ a u helia $40\,\mathrm{K}$. Ke kondenzaci těchto plynů lze využít izoentropického škrcení, které, jak jsme ukázali, je vždy účinnější. Při velmi nízkých teplotách je použití izoentropického škrcení sice možné, ale málo účinné. Zde je třeba použít jiných principů. Současné nejnižší experimentálně dostupné teploty ($T \sim 10^{-10}\,\mathrm{K}$) jsou velmi blízké absolutní nule. Příroda nám však nikdy nedovolí, abychom dosáhli teploty $0\,\mathrm{K}$, jak se dozvíme v následujícím oddíle.

4.8 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.

4.8.1 Formulace třetí věty

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

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

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,

$$\lim_{T\to 0} S = 0 \tag{4.117}$$

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 Randallem. Autoři předpokládají platnost vztahu (4.117) jen *pro čisté látky ve stavu dokonalého krystalu*. Na rozdíl od Planckovy představy je entropie podchlazených kapalin a skel nenulová (kladná).

4.8.2 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 chladícího stroje. Z něj plyne

$$W = Q_{\mathrm{B}} \frac{T_{\mathrm{A}} - T_{\mathrm{B}}}{T_{\mathrm{B}}}$$

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 $T_{\mathrm{B}} = 0$, je tato práce nekonečná.

4.8.3 *Statisticko-termodynamická interpretace třetí věty*

Statistická termodynamika odvozuje vztah mezi entropií a pravděpodobností, že se bude systém vyskytovat v jistém mikroskopickém stavu, viz odd. 4.2.3, rovnice (4.9),

$$S = -\boldsymbol{k_{\mathrm{B}}} \sum_i P_i \ln P_i$$

Je-li čistá látka ve stavu ideálního krystalu při teplotě absolutní nula, nachází se v jediném mikroskopickém stavu. Protože je to stav jediný, pravděpodobnost, že se v něm bude systém nacházet, je $P_1 = 1$. Potom se suma redukuje na jediný člen a ten je nulový

$$S = -\boldsymbol{k_{\mathrm{B}}} P_1 \ln P_1 = -\boldsymbol{k_{\mathrm{B}}} \ln 1 = 0$$

Tím vlastně statistická termodynamika potvrzuje a vysvětluje Lewisovu-Randallovu formulaci třetí věty. Kromě toho vysvětluje některé experimentálně zjištěné anomálie. Například bylo zjištěno, že entropie oxidu uhelnatého se neblíží s klesající teplotou nule, ale jistému kladnému číslu. Vysvětlení je následující: Každá molekula v krystalu může být orientována

buď C-O nebo O-C

Pro N molekul máme 2^N možných uspořádání. Každé uspořádání má (přibližně) stejnou pravděpodobnost $P_i = 1/2^N$. Potom

$$S = -\boldsymbol{k_{\mathrm{B}}} \sum_{i=1}^{2^N} \frac{1}{2^N} \ln \frac{1}{2^N}$$

Protože všechny členy sumy jsou stejné, máme

$$S = -\boldsymbol{k_B} 2^N \frac{1}{2^N} \ln \frac{1}{2^N} = -\boldsymbol{k_B} \ln 2^{-N} = N \boldsymbol{k_B} \ln 2$$

Molární entropie je $S_\mathrm{m} = S/n = n\boldsymbol{N_A}\boldsymbol{k_B} \ln 2/n = \boldsymbol{R} \ln 2$ (součin Boltzmannovy a Avogadrovy konstanty je univerzální plynová konstanta, $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{N_A}\boldsymbol{k_B}$). Tento výsledek je v dobrém souladu s experimentální hodnotou.

4.8.4 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 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

$$C_p \approx C_V = a\,T^3$$

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 $T = 0\,\mathrm{K}$ a standardním tlaku p^st k ideálnímu plynu při T, p, viz tab. 4.2. Pokuste se sami určit změny

Tabulka 4.2: Výpočet absolutní entropie integrací od absolutní nuly

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

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 4.4.8.

Absolutní entropie je součtem jednotlivých příspěvků

$$S_{\mathrm{m}}(T,p) = 0 + \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7 \tag{4.118}$$

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.

4.8.5 *K čemu je absolutní entropie dobrá?*

Skutečnost, že entropii lze určovat absolutně, nachází uplatnění zejména při studiu chemických rovnováh, jimiž se budeme podrobně zabývat v kap. 7. Zde jen ukážeme souvislost mezi absolutní entropií a reakční entropií.

Uvažujme jednoduchou chemickou reakci

$$\mathrm{A} = 2\,\mathrm{B}$$

Reakční entropie je dána vztahem

$$\Delta_\mathrm{r} S = 2S_\mathrm{B} - S_\mathrm{A}$$

Je zřejmé, že k určení reakční entropie stačí znát entropie čistých látek A a B.

Na druhou stranu reakční entalpie je dána vztahem

$$\Delta_\mathrm{r} H = 2\Delta_\mathrm{sl} H_\mathrm{B} - \Delta_\mathrm{sl} H_\mathrm{A}$$

kde $\Delta_\mathrm{sl} H_i$ je slučovací entalpie látky i. Slučovací entalpie lze získat jen na základě informací o chemických reakcích. Nemůžeme je tedy určit jen ze znalostí entalpií čistých látek.

4.8.6 *Absolutní a relativní termodynamické veličiny*

Termodynamické veličiny můžeme rozdělit do dvou skupin, na absolutní a relativní. U absolutních veličin můžeme na základě měření přiřadit veličině v daném stavu číselnou hodnotu. Patří sem teplota, tlak, látkové množství, objem. U relativních veličin můžeme z měření získat jen změnu veličiny při přechodu z jednoho stavu do druhého. Patří sem vnitřní energie, entalpie, Helmholtzova energie, Gibbsova energie. Entropie byla druhou větou termodynamickou definována jako relativní veličina. Třetí věta ji převádí mezi absolutní veličiny.

Principiálně však můžeme určit i vnitřní energii absolutně. Ze speciální teorie relativity plyne, že celková energie systému je úměrná jeho hmotnosti

$$E = mc^2$$

kde c je rychlost světla ve vakuu. Hmotnost je absolutní veličinou. Tedy i energie je absolutní veličinou. Můžeme zvážit systém a z výše napsaného Einsteinova vztahu určit její hodnotu. Celková energie je součtem kinetické a potenciální energie systému jako celku a energie vnitřní. Po odečtení kinetické a potenciální energie tak můžeme dostat vnitřní energii pro daný stav systému. Budeme-li mít vnitřní energii jako absolutní veličinu, budou absolutními veličinami i H, F a G (zdůvodněte).

Při termodynamických dějích se mění energie systému a tím i jeho hmotnost. I když to vypadá podivně, je pravdou, že ohřátý systém má větší hmotnost než studený. Proč neurčujeme vnitřní energii vážením? Důvod je technický. Nemáme dost přesné váhy. Změna vnitřní energie při ohřátí 1 molu plynného N_2 o 100 stupňů je asi 3000 J. Tomu odpovídá změna hmotnosti $\Delta m = \Delta U/c^2 \doteq 3 \cdot 10^{-11}$ g. Kdybychom chtěli znát ΔU s přesností na tři platné číslice, museli bychom zvážit 28 g dusíku s chybou 10^{-14} g.

4.9 *Přehled důležitých termodynamických vztahů*

4.9.1 Obecné vztahy

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}U &= \text{đ}Q + \text{đ}W \\
\mathrm{d}S &= \frac{\text{đ}Q}{T} \quad \text{(vratný děj)} \qquad \mathrm{d}S > \frac{\text{đ}Q}{T} \quad \text{(nevratný děj)} \\
H &= U + pV \\
F &= U - TS \\
G &= H - TS
\end{aligned}
$$

4.9.2 *Vztahy platné pro jednoduchý systém*

4.9.2.1 *Jednoduchý systém*

- je tvořen čistou látkou nebo směsí o neměnném složení
- je homogenní (obsahuje jednu fázi),
- probíhají v něm jen vratné děje,
- nekoná jinou práci než objemovou.

4.9.2.2 *Uzavřený jednoduchý systém*

$$
\begin{aligned}
\mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \\
\mathrm{d}H &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \\
\mathrm{d}F &= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \\
\mathrm{d}G &= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \\
C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\
C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \\
\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{C_V}{T} \\
\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p &= \frac{C_p}{T}
\end{aligned}
\qquad
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\
\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\
\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\
\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S \\
\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S \\
\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= V \\
\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -p
\end{aligned}
$$

4.9.2.3 *Otevřený jednosložkový jednoduchý systém*

$$
\begin{aligned}
X(T,p,n) &= nX_{\mathrm{m}}(T,p) \qquad \text{(libovolná extenzivní veličina)} \\
\mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \\
\mathrm{d}H &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n \\
\mathrm{d}F &= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n \\
\mathrm{d}G &= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n \\
\mu &= \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}
\end{aligned}
$$

4.9.3 *Práce a teplo při některých dějích*

děj	práce	teplo	poznámka
izochorický	$W = 0$	$Q = \Delta U$	jen když $W_{\text{jiná}} = 0$
izobarický	$W = p(V_2 - V_1)$	$Q = \Delta H$	jen když $W_{\text{jiná}} = 0$
adiabatický	$W = \Delta U$	$Q = 0$	
izotermický	$W = \Delta F$	$Q = T\Delta S$	jen pro vratné děje

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 propracované teorie.

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

5.1 Termodynamický popis plynných směsí

Při popisu chování plynných 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, …, 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

$$V_{\mathrm{m}}^\star = \frac{\boldsymbol{R}T}{p} \tag{5.1}$$

Jak víme z odd. 4.5.1, je změna entalpie doprovázející směšování (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, …, 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,

$$H_{\mathrm{m}}^\star = \sum_{i=1}^{k} x_i H_{\mathrm{m}i}^\circ$$

Na rozdíl od směšovací entalpie je směšovací entropie nenulová (jak už víme, je vždy kladná) a pro směšování ideálních plynů je dána vztahem (4.76). Entropie ideálního plynu závisí také

na tlaku, a to podle vztahu (4.48). Uvážíme-li tyto skutečnosti, dostaneme pro entropii směsi ideálních plynů konstrukcí podle našeho myšlenkového schématu vztah

$$S_{\mathrm{m}}^{\star} = \sum_{i=1}^{k} x_i S_{\mathrm{m}i}^{\circ} - \boldsymbol{R} \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i - \boldsymbol{R} \ln \frac{p}{p^{\mathrm{st}}} = \sum_{i=1}^{k} x_i S_{\mathrm{m}i}^{\circ} - \boldsymbol{R} \sum_{i=1}^{k} x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\mathrm{st}}} \tag{5.2}$$

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

$$G_{\mathrm{m}}^{\star} = H_{\mathrm{m}}^{\star} - T S_{\mathrm{m}}^{\star} = \sum_{i=1}^{k} x_i G_{\mathrm{m}i}^{\circ} + \boldsymbol{R} T \sum_{i=1}^{k} x_i \ln \frac{p x_i}{p^{\mathrm{st}}} \tag{5.3}$$

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 směs** či **ideální roztok**. Ideální směs definujeme jako takovou směs, 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.

5.2.1 Termodynamické veličiny ideální směsi

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

$$V_{\mathrm{m,\,id.\,směs}} = \sum_{i=1}^{k} x_i V_{\mathrm{m}i}^\bullet \tag{5.4}$$

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

$$S_{\mathrm{m,\,id.\,směs}} = \sum_{i=1}^{k} x_i S_{\mathrm{m}i}^\bullet - \boldsymbol{R} \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i \tag{5.5}$$

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{m,\,id.\,směs}} &= \sum_{i=1}^{k} x_i (H_{\mathrm{m}i}^\bullet - T S_{\mathrm{m}i}^\bullet) + \boldsymbol{R} T \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i \\ &= \sum_{i=1}^{k} x_i G_{\mathrm{m}i}^\bullet + \boldsymbol{R} T \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i \end{aligned} \tag{5.6}$$

[1] Za 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.

Všimněme si, že u entropie a Gibbsovy energie, na rozdíl od objemu či entalpie, vystupuje v těchto vztazích nenulový ideální směšovací 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 rovnicemi[2]

$$Y^{\mathrm{M}} = Y_{\mathrm{m}} - \sum_{i=1}^{k} x_i Y_{\mathrm{m}i}^{\bullet} \tag{5.7}$$

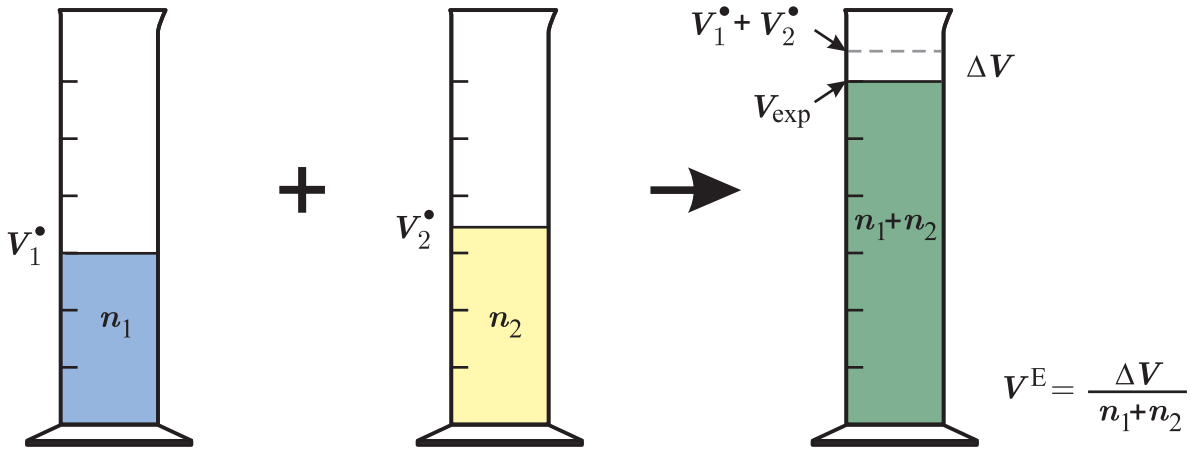
$$Y^{\mathrm{E}} = Y_{\mathrm{m}} - Y_{\mathrm{m,\,id.\,směs}} \tag{5.8}$$

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

$$V_{\mathrm{m}} = \sum_{i=1}^{k} x_i V_{\mathrm{m}i}^{\bullet} + V^{\mathrm{M}} = \sum_{i=1}^{k} x_i V_{\mathrm{m}i}^{\bullet} + V^{\mathrm{E}} \tag{5.9}$$

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.

[2] Směšovací a dodatkové veličiny jsou *dle definice* vztaženy na 1 mol směsi, nebudeme proto u nich uvádět dolní index $_{\mathrm{m}}$.



Obr. 5.1: Stanovení dodatkového objemu podle definice

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

$$\begin{aligned} G_{\mathrm{m}} &= \sum_{i=1}^{k} x_i G_{\mathrm{m}i}^{\bullet} + G^{\mathrm{M}} \\ &= \sum_{i=1}^{k} x_i G_{\mathrm{m}i}^{\bullet} + \boldsymbol{R}T \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i + G^{\mathrm{E}} \end{aligned} \tag{5.10}$$

z něhož plyne

$$G^{\mathrm{M}} = \boldsymbol{R}T \sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i + G^{\mathrm{E}}$$

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 $V_1^\bullet = n_1 V_{\mathrm{m}1}^\bullet$. V druhém odměrném válci máme látkové množství n_2 složky 2 a rovněž určíme její objem $V_2^\bullet = n_2 V_{\mathrm{m}2}^\bullet$. Poté přelijeme např. obsah druhého válce do prvního, promícháme, vytemperujeme (teplota a tlak musí zůstat během pokusu konstantní) a změříme objem směsi $V = V_{\mathrm{exp}}$. 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.

$$V^{\mathrm{E}} = \frac{V - V_1^\bullet - V_2^\bullet}{n_1 + n_2} = \frac{(n_1 + n_2)V_{\mathrm{m}} - n_1 V_{\mathrm{m}1}^\bullet - n_2 V_{\mathrm{m}2}^\bullet}{n_1 + n_2} = V_{\mathrm{m}} - x_1 V_{\mathrm{m}1}^\bullet - x_2 V_{\mathrm{m}2}^\bullet$$

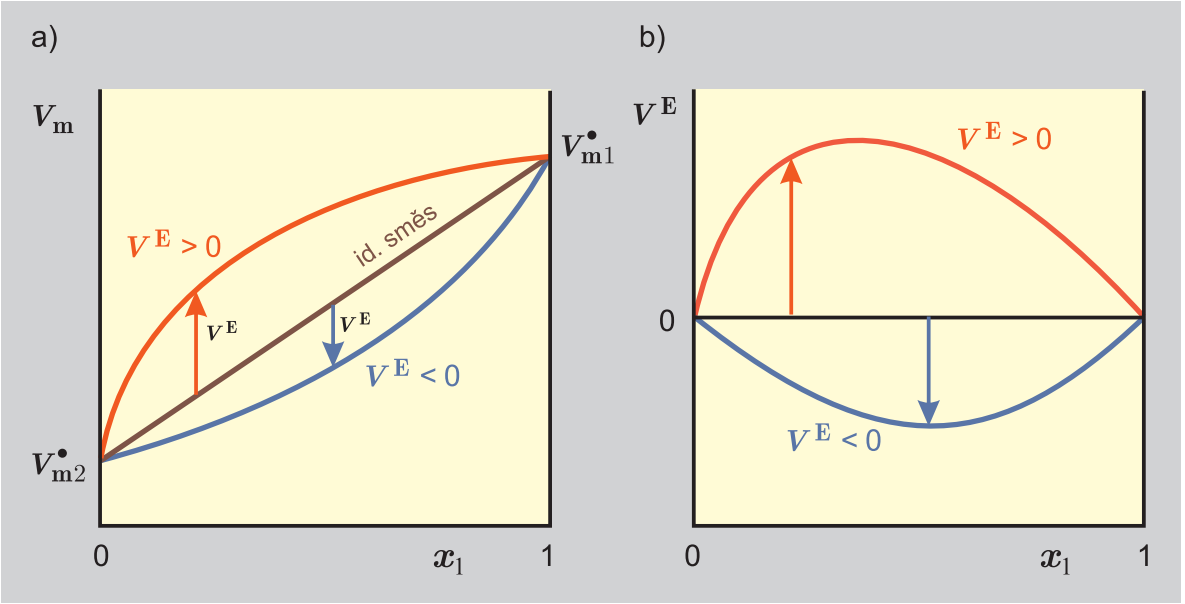
Dodatkový objem lze experimentálně stanovit také nepřímo, měřením hustot. Vyjádříme-li molární objemy v posledním vztahu pomocí hustot, dostaneme

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

kde ρ je hustota směsi, $M = x_1 M_1 + x_2 M_2$ 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 směšování 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



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

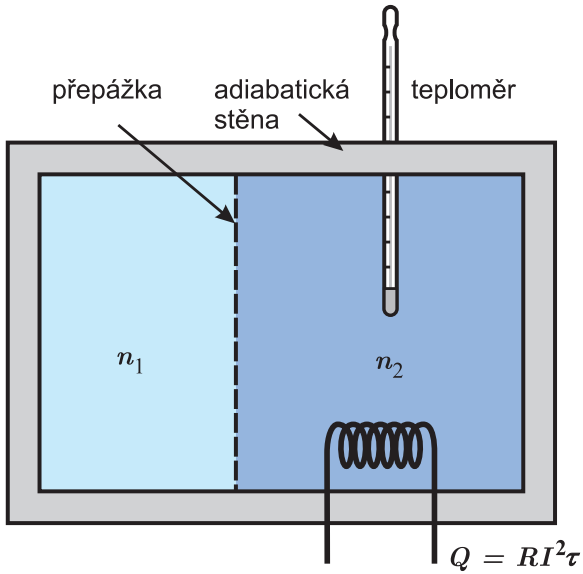
látek je přepážka mechanicky porušena a dojde k vzájemnému promísení látek. Směšování je doprovázeno určitým tepelným efektem, který vyvolává změnu teploty systému. Aby teplota zůstala nezměněna, je její změna kompenzována definovanou dodávkou či odběrem tepla (Q) – při endotermickém míšení elektrickým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

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

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

$$6\,\mathrm{H_2O}\,(\mathrm{l}) + 4\,\mathrm{C_2H_5OH}\,(\mathrm{l}) \;\rightarrow\; [\,6\,\mathrm{H_2O} + 4\,\mathrm{C_2H_5OH}\,]\,(\mathrm{l})$$

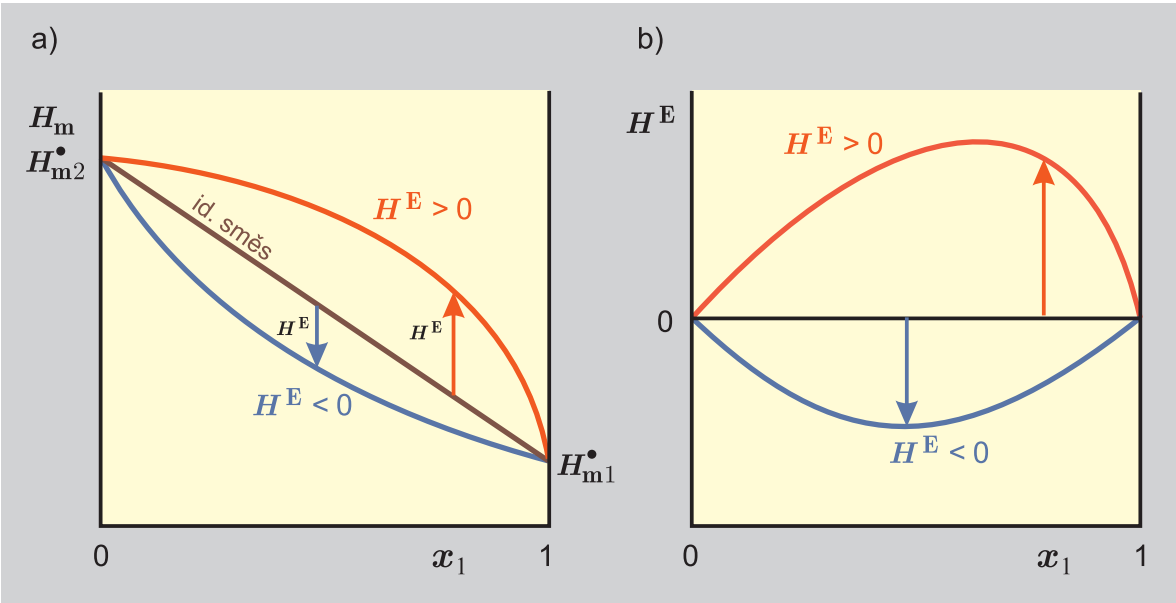


Obr. 5.3: Princip kalorimetru ke stanovení směšovacího tepla

Pečlivým kalorimetrickým měřením bylo zjištěno, že toto směšování vyžaduje odebrat teplo 5020 J a je tedy exotermické ($\Delta H = -5020\,\mathrm{J}$). Dodatková entalpie bude rovna

$$H^{\mathrm{E}} = \frac{\Delta H}{n_1 + n_2} = -\frac{5020}{4+6} = -502\,\mathrm{J\,mol^{-1}}. \tag{5.11}$$

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 ($H^{\mathrm{E}} > 0$, endotermické míšení) než se systémy vykazujícími odchylky záporné ($H^{\mathrm{E}} < 0$, 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] $\overline{Y}_i$. 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

$$Y = Y(T, p, n_1, \ldots, n_k) \tag{5.12}$$

takže pro její diferenciální změnu platí

$$\mathrm{d}Y = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{p,\boldsymbol{n}} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial Y}{\partial p}\right)_{T,\boldsymbol{n}} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \mathrm{d}n_i \tag{5.13}$$

kde $\boldsymbol{n}$ 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

$$\overline{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{5.14}$$

Parciální molární veličina odráží „citlivost“ celkové veličiny vícesložkového systému na změnu obsahu dotyčné složky v systému; $\overline{Y}_i$ přímo udává změnu celkové veličiny systému Y při přidání jednoho molu složky, jestliže systém je tak velký, že se jeho složení tímto přídavkem prakticky nezmění.

Abychom si přiblížili pojem parciálních molárních veličin, uvažujme jako příklad následující řadu pokusů: Odměrný válec naplníme vždy až po značku 1000 cm^3 roztokem ethanolu a vody o různém složení a po vytemperování přidáme 0,1 mol ethanolu. V druhém sloupci tab. 5.1 jsou

[3] Nepleťte si je s parciálním tlakem, který je veličinou jiného druhu, viz rov. (2.12).

Tabulka 5.1: Přírůstky objemu (ΔV) systému, který obsahuje 1 dm^3 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}	$\Delta V/\mathrm{cm}^3$	$(\Delta V/\Delta n_{\mathrm{eth}})/(\mathrm{cm}^3\,\mathrm{mol}^{-1})$	$(\Delta V/\Delta n_{\mathrm{voda}})/(\mathrm{cm}^3\,\mathrm{mol}^{-1})$
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

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 $\Delta x_{\mathrm{eth}} = 0{,}006$). V třetím sloupci tab. 5.1 jsou příslušné objemové změny přepočteny na přidání 1 molu ethanolu, tj. hodnoty $\Delta V/\Delta n_{\mathrm{eth}}$. Pro zajímavost jsou uvedeny i hodnoty $\Delta V/\Delta n_{\mathrm{voda}}$, které by byly získány analogickým přidáváním vody.

Vzhledem k relativně malým přídavkům Δn_i, hodnoty $\Delta V/\Delta n_i$ uvedené v tab. 5.1 dobře aproximují parciální molární objemy příslušných složek ve směsi, neboť

$$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \lim_{\Delta n_i \to 0} \frac{\Delta V}{\Delta n_i} \approx \frac{\Delta V}{\Delta n_i} \tag{5.15}$$

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

$$Y = \sum_{i=1}^{k} n_i \overline{Y}_i \qquad [T, p, \text{slož.}] \tag{5.16}$$

či molární veličinu směsi

$$Y_{\mathrm{m}} = \sum_{i=1}^{k} x_i \overline{Y}_i \qquad [T, p, \text{slož.}] \tag{5.17}$$

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

$$Y(T, p, n_i) = n_i Y_{\mathrm{m}i}(T, p) = n_i Y_{\mathrm{m}i}^{\bullet}$$

a aplikací definice (5.14) snadno odvodíme, že parciální molární veličina přechází za této situace na odpovídající molární veličinu čisté látky

$$\overline{Y}_i(x_i = 1) = Y_{\mathrm{m}i}^{\bullet} \tag{5.18}$$

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

$$\overline{H}_i = \overline{U}_i + p\overline{V}_i$$

Podobně (srovnej s (4.10) a (4.11))

$$\begin{aligned}\overline{F}_i &= \overline{U}_i - T\overline{S}_i \\ \overline{G}_i &= \overline{H}_i - T\overline{S}_i = \overline{U}_i + p\overline{V}_i - T\overline{S}_i\end{aligned}$$

Vzhledem k tomu, že u stavových veličin jejich druhá smíšená derivace nezávisí na pořadí derivování, platí např. také

$$\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) = \frac{\partial V}{\partial n_i} = \overline{V}_i \tag{5.19}$$

Stejným způsobem bychom odvodili

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \overline{G}_i}{\partial T}\right)_{p,\boldsymbol{n}} &= -\overline{S}_i \\ \left(\frac{\partial (\overline{G}_i/T)}{\partial T}\right)_{p,\boldsymbol{n}} &= -\frac{\overline{H}_i}{T^2}\end{aligned} \tag{5.20}$$

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 $\overline{Y}_i$ ze závislosti $Y_\mathrm{m}(x_1)$ u binárních směsí

Informace o chování směsi, kterou máme v praxi k dispozici, obvykle nebývá ve tvaru $Y = Y(T, p, n_1, \ldots, n_k)$, 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 $Y_\mathrm{m} = Y_\mathrm{m}(T, p, x_1)$, kde

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \qquad x_2 = 1 - x_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \tag{5.21}$$

Celková veličina systému je dána vztahem

$$Y = (n_1 + n_2)\, Y_\mathrm{m}(T, p, x_1)$$

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)

$$\overline{Y}_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = Y_m + (n_1 + n_2)\left(\frac{\partial Y_\mathrm{m}}{\partial x_1}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_1}\right)_{n_2}$$

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

$$\boxed{\overline{Y}_1 = Y_\mathrm{m} + x_2\left(\frac{\partial Y_\mathrm{m}}{\partial x_1}\right)_{T,p}} \tag{5.22}$$

Pro parciální molární objem druhé složky získáme podobně

$$\overline{Y}_2 = Y_\mathrm{m} + (n_1+n_2)\left(\frac{\partial Y_\mathrm{m}}{\partial x_1}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2}\right)_{n_1}$$

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

$$\boxed{\overline{Y}_2 = Y_\mathrm{m} - x_1\left(\frac{\partial Y_\mathrm{m}}{\partial x_1}\right)_{T,p}} \tag{5.23}$$

Vlastní vyhodnocení parciálních molárních veličin závisí na konkrétním tvaru závislosti $Y_\mathrm{m} = Y_\mathrm{m}(x_1)$. V následujícím příkladu se pro názornost zaměříme na objem a pro $V_\mathrm{m}(x_1)$ budeme uvažovat jednoduchou rovnici

$$V_\mathrm{m} = x_1 V_{\mathrm{m}1}^\bullet + x_2 V_{\mathrm{m}2}^\bullet + B_V x_1 x_2$$

kde $V_{\mathrm{m}i}^\bullet$ 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 $\partial V_\mathrm{m}/\partial x_1$ a získáme

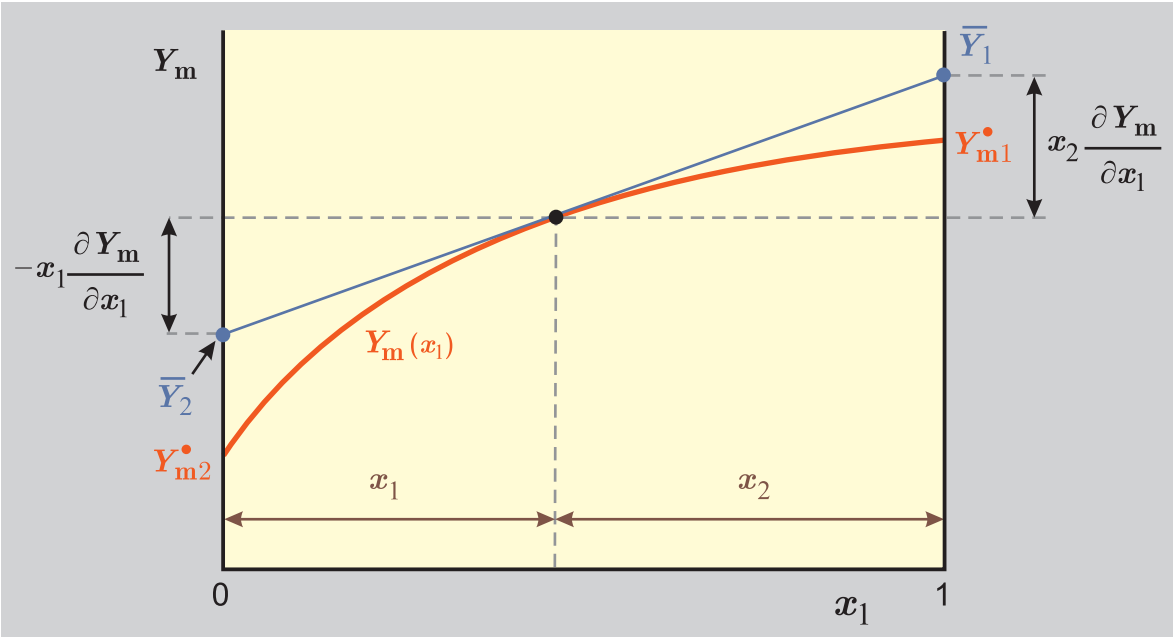
$$\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial x_1}\right) = V_{\mathrm{m}1}^\bullet - V_{\mathrm{m}2}^\bullet + B_V(1 - 2x_1)$$

Dosazením do vztahů (5.22) a (5.23) po malé úpravě obdržíme

$$\overline{V}_1 = V_{\mathrm{m}1}^\bullet + (1 - x_1)^2 B_V \qquad \overline{V}_2 = V_{\mathrm{m}2}^\bullet + x_1^2 B_V$$

Pokud je směs ideální, je závislost $V_\mathrm{m} = V_\mathrm{m}(x_1)$ lineární ($B_V = 0$) a platí $\overline{V}_i = V_{\mathrm{m}i}^\bullet$, 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 $Y_\mathrm{m} = Y_\mathrm{m}(x_1)$, 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 $Y_\mathrm{m} = Y_\mathrm{m}(x_1)$ v bodě odpovídajícímu x_1. Jak obr. 5.5 jasně ukazuje, je metoda úseků přesným grafickým obrazem rovnic (5.22) a (5.23).



Obr. 5.5: Určování parciálních molárních veličin úsekovou metodou

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)

$$\overline{G}_1 = \mu_1 = G_\mathrm{m} + (1 - x_1)\left(\frac{\partial G_\mathrm{m}}{\partial x_1}\right)_{T,p} \qquad \overline{G}_2 = \mu_2 = G_\mathrm{m} - x_1\left(\frac{\partial G_\mathrm{m}}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{5.24}$$

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 ($i = 1, 2, \ldots, k$) 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

$$G = \sum_{i=1}^{k} n_i \mu_i \tag{5.25}$$

a molární Gibbsovu energii z rovnice

$$G_\mathrm{m} = \sum_{i=1}^{k} x_i \mu_i$$

které odpovídají již uvedeným obecným vztahům pro parciální molární veličiny (5.16) a (5.17).

5.4.1 Chemický potenciál složky v ideální plynné směsi

Při určování chemického potenciálu složky v ideální plynné směsi budeme vycházet z rovnice pro molární Gibbsovu energii takové směsi (5.3). Pro jednoduchost budeme nejprve uvažovat pouze binární systém. Potom platí

$$G_\mathrm{m}^\star = x_1 G_\mathrm{m1}^\circ + x_2 G_\mathrm{m2}^\circ + \boldsymbol{R}T[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] + \boldsymbol{R}T \ln \frac{p}{p^\mathrm{st}}$$

Užitím (5.24) je odtud možno odvodit (pokuste se o to!)

$$\overline{G}_1^\star = \mu_1^\star = G_\mathrm{m1}^\circ + \boldsymbol{R}T \ln x_1 + \boldsymbol{R}T \ln \frac{p}{p^\mathrm{st}} = G_\mathrm{m1}^\circ + \boldsymbol{R}T \ln \frac{p_1}{p^\mathrm{st}}$$

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 plynné směsi dostaneme

$$\begin{aligned} \overline{G}_i^\star = \mu_i^\star &= G_\mathrm{m}i^\circ + \boldsymbol{R}T \ln x_i + \boldsymbol{R}T \ln \frac{p}{p^\mathrm{st}} \\ &= G_\mathrm{m}i^\circ + \boldsymbol{R}T \ln \frac{px_i}{p^\mathrm{st}} = \mu_i^\circ + \boldsymbol{R}T \ln \frac{p_i}{p^\mathrm{st}} \qquad \text{(id. plyn)} \end{aligned} \tag{5.26}$$

kde $p_i = px_i$ je parciální tlak i-té složky v plynné směsi a $\mu_i^\circ \equiv G_{\mathrm{m}i}^\circ$ 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 plynných 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.

$$G_{\mathrm{m,id.\,směs}} = x_1\mu_1^\bullet + x_2\mu_2^\bullet + \boldsymbol{R}Tx_1 \ln x_1 + \boldsymbol{R}Tx_2 \ln x_2$$

kde $\mu_i^\bullet = G_{\mathrm{m}i}^\bullet$ jsou molární Gibbsovy energie čistých látek při teplotě a tlaku systému. Parciální molární Gibbsovu energii první složky $\overline{G}_1$, respektive chemický potenciál μ_1, získáme aplikací vztahu (5.24) a obdržíme

$$\overline{G}_1 = \mu_1 = \mu_1^\bullet + \boldsymbol{R}T \ln x_1 \qquad \text{(id. směs)}$$

Tento výsledek lze zobecnit na vícesložkový systém, a pak pro každou složku ideální směsi platí

$$\overline{G}_i = \mu_i = \mu_i^\bullet + \boldsymbol{R}T \ln x_i \qquad \text{(id. směs)} \tag{5.27}$$

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

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^\bullet + \boldsymbol{R}T \ln x_1 + \left[G^{\mathrm{E}} + x_2 \left(\frac{\partial G^{\mathrm{E}}}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] \\ &= \mu_1^\bullet + \boldsymbol{R}T \ln x_1 + \overline{G}_1^{\mathrm{E}} \end{aligned}$$

kde $\overline{G}_1^{\mathrm{E}}$ (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

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + \boldsymbol{R}T \ln x_i + \overline{G}_i^{\mathrm{E}} \tag{5.28}$$

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,

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + \boldsymbol{R}T \ln a_i \tag{5.29}$$

Porovnáním (5.29) s (5.27) vidíme, že v případě ideální směsi je takto definovaná pomocná veličina totožná s molárním zlomkem,

$$a_i = x_i \qquad [\text{id. směs}] \tag{5.30}$$

V reálné směsi je pak aktivita vyjadřována jako součin molárního zlomku x_i a korekčního faktoru γ_i, který nazýváme **aktivitní koeficient**,

$$a_i = x_i \gamma_i \tag{5.31}$$

Z definice aktivitního koeficientu (5.31) a rovnice (5.30) je zřejmé, že v ideální směsi jsou hodnoty γ_i identicky rovny jedné. Odchylky aktivitních koeficientů od jednotky v reálné směsi jsou pak mírou neideality 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

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^{\bullet} + \boldsymbol{R}T \ln x_i + \boldsymbol{R}T \ln \gamma_i \\ \overline{G}_i^{\mathrm{E}} &= \boldsymbol{R}T \ln \gamma_i \end{aligned} \tag{5.32}$$

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

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + \boldsymbol{R}T \ln a_i \tag{5.33}$$

kde $\mu_i^\ominus$ 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 $\mu_i - \mu_i^\ominus$. Je zřejmé, že pokud se složka nachází ve svém standardním stavu, je $a_i = 1$.

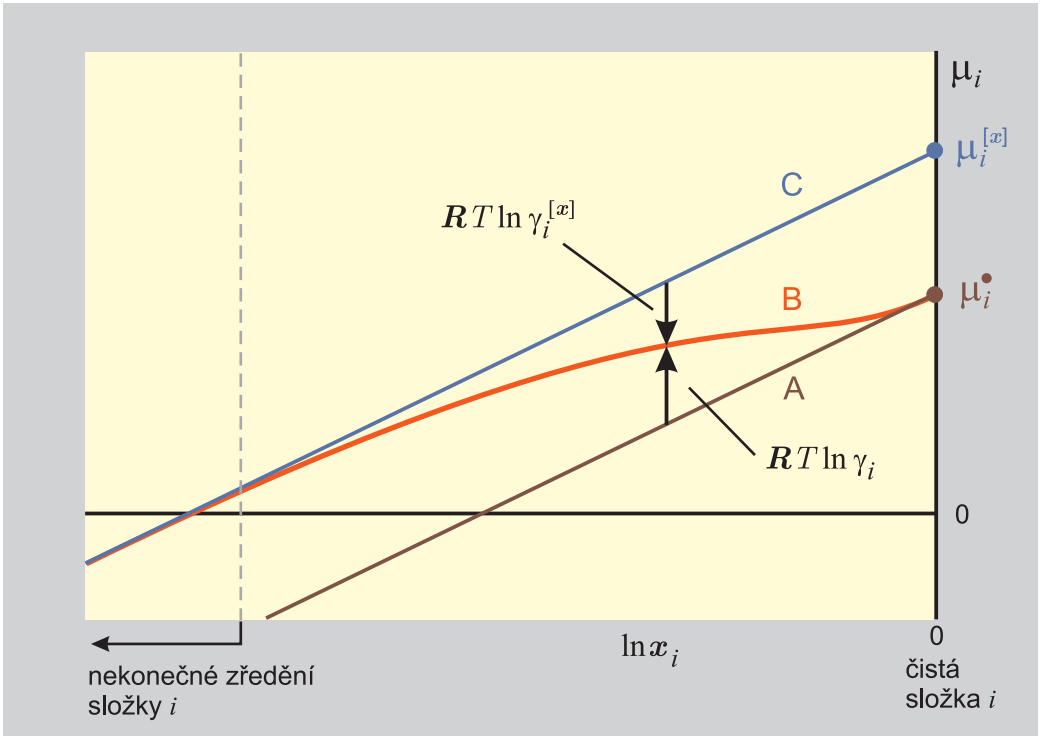
Abychom si dále přiblížili pojem aktivity, aplikujme její obecnou definici na složku v plynné směsi. Vyjádření aktivity složky v plynné směsi pomocí přímo měřitelných veličin budeme potřebovat např. při výpočtu chemických rovnováh plynných systémů. Vhodným standardním stavem pro tuto situaci je *čistá 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

$$a_i = \frac{px_i}{p^{\mathrm{st}}} = \frac{p_i}{p^{\mathrm{st}}} \qquad \text{(id. plyn)} \tag{5.34}$$

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. NaCl (l) či 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.



Obr. 5.6: Závislost chemického potenciálu na složení pro reálně se chovající roztok (B) a pro dva idealizované modely (A, C)

Závislost A, odpovídající modelu ideální směsi (5.27)

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + \boldsymbol{R}T\ln x_i \qquad \text{(id. směs)}$$

je v souřadnicích použitých na obr. 5.6 lineární (směrnice je $\boldsymbol{R}T$), přičemž pro $\ln x_i = 0$ (tj. pro čistou složku i, neboť $x_i = 1$) je chemický potenciál roven $\mu_i^{\bullet} = G_{\mathrm{m}i}^{\bullet}$.

Křivka B na obr. 5.6 odpovídá chemickému potenciálu složky reálné směsi a jeho závislost na složení vystihuje vztah (5.32)

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + \boldsymbol{R}T\ln x_i + \boldsymbol{R}T\ln\gamma_i \tag{5.35}$$

Z uvedeného grafu je zřejmé, jak dodatkový člen ($\boldsymbol{R}T\ln\gamma_i$) koriguje průběh chemického potenciálu oproti průběhu u ideální směsi. Největší odchylky od ideálního chování se obvykle projevují při nízkém x_i a klesají k nule, když se složení systému blíží k čisté složce (tj. $x_i \to 1$ a $\gamma_i \to 1$). V oblasti nízkých koncentrací složky ($x_i \to 0$) 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

$$\mu_i = \mu_i^{[x]} + \boldsymbol{R}T\ln x_i + \boldsymbol{R}T\ln\gamma_i^{[x]} \tag{5.36}$$

Jak je vidět z obr. 5.6, vyjádření chemického potenciálu (5.36) je provedeno relativně vzhledem k lineární závislosti C

$$\mu_i = \mu_i^{[x]} + \boldsymbol{R}T\ln x_i \tag{5.37}$$

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 $\lim_{x_i\to 0}\gamma_i^{[x]} = 1$). Při neideálním chování za vyšších koncentrací musíme k této hodnotě chemického potenciálu připočítat korekční člen $\boldsymbol{R}T\ln\gamma_i^{[x]}$ – 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

$$\boldsymbol{R}T\ln\gamma_i - \boldsymbol{R}T\ln\gamma_i^{[x]} = \boldsymbol{R}T\ln\gamma_i^{\infty}$$

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

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^{[c]} + \boldsymbol{R}T\ln\frac{c_i}{c^{\mathrm{st}}} + \boldsymbol{R}T\ln\gamma_i^{[c]} \\ \mu_i &= \mu_i^{[m]} + \boldsymbol{R}T\ln\frac{m_i}{\underline{m}^{\mathrm{st}}} + \boldsymbol{R}T\ln\gamma_i^{[m]} \end{aligned} \tag{5.38}$$

kde c^{st} (obvykle $c^{\mathrm{st}} = 1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$), $\underline{m}^{\mathrm{st}}$ (obvykle $m^{\mathrm{st}} = 1\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$) 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 $c_i = c^{\mathrm{st}}$ či $\underline{m}_i = \underline{m}^{\mathrm{st}}$. 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

$$
\begin{array}{lcll}
a_i & = & x_i\gamma_i & (\lim_{x_i\to 1}\gamma_i = 1) \\
a_i^{[x]} & = & x_i\gamma_i^{[x]} & (\lim_{x_i\to 0}\gamma_i^{[x]} = 1) \\
a_i^{[c]} & = & (c_i/c^{\mathrm{st}})\gamma_i^{[c]} & (\lim_{c_i\to 0}\gamma_i^{[c]} = 1) \\
a_i^{[m]} & = & (\underline{m}_i/\underline{m}^{\mathrm{st}})\gamma_i^{[m]} & (\lim_{\underline{m}_i\to 0}\gamma_i^{[m]} = 1)
\end{array}
$$

5.5 *Termodynamický popis reálných směsí*

5.5.1 *Termodynamické veličiny směsi reálných plynů*

Při určování termodynamických veličin směsi reálných plynů postupujeme tak, že nejprve určíme termodynamickou veličinu směsi ideálních plynů Y_m^* a k ní připočteme korekci Y_kor, která je důsledkem neideálního chování plynu

$$Y_\mathrm{m} = Y_\mathrm{m}^* + Y_\mathrm{kor} \tag{5.39}$$

Formálně stejný postup užíváme též k určení termodynamických veličin čistého reálného plynu.

Změna termodynamické veličiny spojená s izotermicky izobarickou záměnou ideálního plynu za reálný, která by odpovídala Y_kor, není však stanovitelná přímo. Tento přechod proto realizujeme myšlenkově alternativní cestou, a to ve dvou izotermických krocích, které jsou schematicky znázorněny na obr. 5.7. Výchozím stavem je ideální plyn za tlaku p, který izotermickou expanzí v prvním kroku převedeme na $p = 0$. Za nulového tlaku (v praxi za dostatečně nízkého tlaku) se reálný plyn chová jako plyn ideální a obě média jsou tedy nerozlišitelná. Druhý krok, v němž potom izotermicky stlačujeme reálný plyn z tlaku $p = 0$ zpět na tlak p, proto na první krok navazuje.

Užijeme-li naznačeného postupu konkrétně pro entalpii, dostaneme

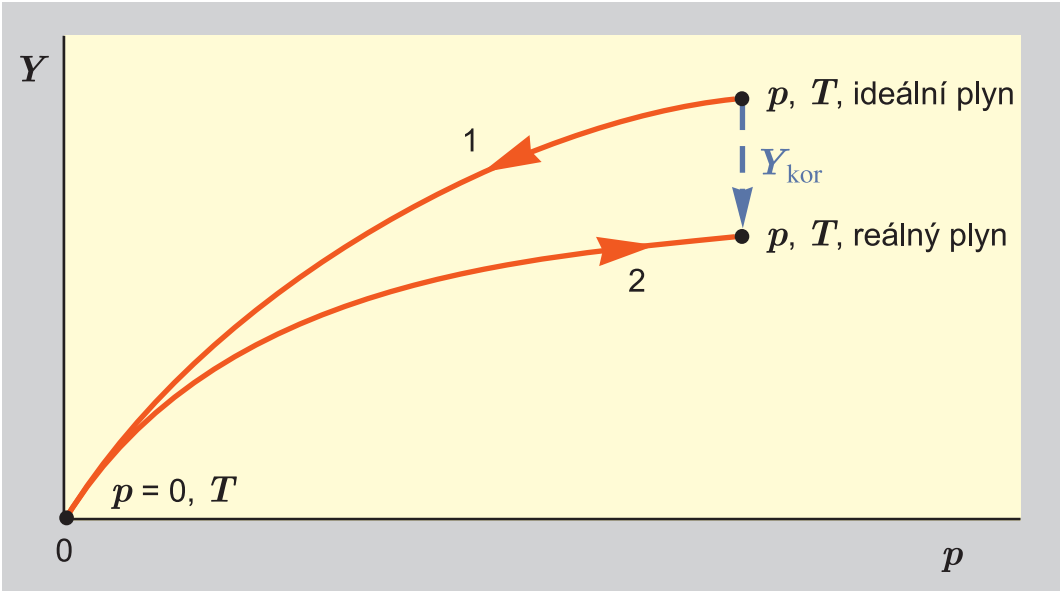
$$H_\mathrm{m} = H_\mathrm{m}^* + \int_p^0 \left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_{T,\vec{x}}^* \mathrm{d}p + \int_0^p \left(\frac{\partial H_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_{T,\vec{x}} \mathrm{d}p \tag{5.40}$$

kde $\vec{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_k)$ ve spodním indexu zdůrazňuje, že příslušné derivace a integrace provádíme za konstantního složení. Vyjádříme-li změnu entalpie s tlakem z rovnice (4.38) a uvážíme-li, že pro ideální plyn platí $(\partial H/\partial p)_T = 0$, plyne z předchozího vztahu

$$H_\mathrm{m} = H_\mathrm{m}^* + \int_0^p \left[V_\mathrm{m} - T\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_{p,\vec{x}}\right] \mathrm{d}p \tag{5.41}$$

V případě entropie dostaneme zcela obdobným způsobem

$$S_\mathrm{m} \;=\; S_\mathrm{m}^* + \int_p^0 \left(\frac{\partial S_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_{T,\vec{x}}^* \mathrm{d}p + \int_0^p \left(\frac{\partial S_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_{T,\vec{x}} \mathrm{d}p$$



Obr. 5.7: Cesta pro výpočet korekce termodynamické veličiny Y_{kor} na neideální chování plynu

$$= \quad S_{\mathrm{m}}^{*} + \int_{0}^{p} \left[-\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T} \right)_{p,\vec{x}} + \frac{\boldsymbol{R}}{p} \right] \mathrm{d}p \tag{5.42}$$

přičemž pro změnu entropie s tlakem jsme užili dříve odvozeného vztahu (4.46).

Máme-li vztahy pro entalpii a entropii, získáme snadno kombinací vztah pro Gibbsovu energii, jež je většinou hlavním předmětem našeho zájmu

$$G_{\mathrm{m}} = H_{\mathrm{m}} - TS_{\mathrm{m}} = G_{\mathrm{m}}^{*} + \int_{0}^{p} \left[V_{\mathrm{m}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{p} \right] \mathrm{d}p \tag{5.43}$$

Integrály v rovnicích (5.41) až (5.43), představující korekce termodynamických veličin na reálné chování plynu, je třeba vyhodnotit ze znalosti stavového chování reálného plynu. Pokud by se stavové chování uvažovaného plynného média řídilo např. tlakovým viriálním rozvojem

zakončeným po druhém viriálním koeficientu ($V_\mathrm{m} = \boldsymbol{R}T/p + B$),[4] dostali bychom pro G_m podle (5.43) následující jednoduchý výsledek

$$G_\mathrm{m} = G_\mathrm{m}^* + \frac{Bp}{\boldsymbol{R}T} \tag{5.44}$$

kde B je druhý viriální koeficient daného plynného média (směsi příp. čistého plynu).

Výše uvedené vztahy dovolují výpočet různých molárních veličin směsi reálných plynů. Jestliže aplikujeme na tyto relace definiční vztah pro parciální molární veličiny (5.14), získáme analogické vztahy pro odpovídající parciální molární veličiny složky v takové směsi. Obecně pak platí

$$\overline{Y}_i = \overline{Y}_i^* + \overline{Y}_{\mathrm{kor},i} \tag{5.45}$$

Konkrétně pro parciální molární entalpii, entropii a Gibbsovu energii složky lze s uvážením (5.1a), resp. (5.1b), resp. (5.3) získat následující vztahy

$$\overline{H}_i = H_{\mathrm{m}i}^\circ + \int_0^p \left[\overline{V}_i - T\left(\frac{\partial \overline{V}_i}{\partial T}\right)_{p,\vec{x}}\right] \mathrm{d}p \tag{5.46}$$

$$\overline{S}_i = S_{\mathrm{m}i}^\circ - \boldsymbol{R}\ln\frac{px_i}{p^\mathrm{st}} + \int_0^p \left[-\left(\frac{\partial \overline{V}_i}{\partial T}\right)_{p,\vec{x}} + \frac{\boldsymbol{R}}{p}\right] \mathrm{d}p \tag{5.47}$$

$$\overline{G}_i = G_{\mathrm{m}i}^\circ + \boldsymbol{R}T\ln\frac{px_i}{p^\mathrm{st}} + \int_0^p \left[\overline{V}_i - \frac{\boldsymbol{R}T}{p}\right] \mathrm{d}p \tag{5.48}$$

5.5.2 *Fugacita složky ve směsi*

Rovnice (5.48) vyjadřuje chemický potenciál složky $\mu_i \equiv \overline{G}_i$ v reálné plynné směsi relativně vzhledem k jeho hodnotě $\mu_i^\circ \equiv G_{\mathrm{m}i}^\circ$ ve standardním stavu $^\circ$ (čistá složka ve stavu ideálního plynu při teplotě T a standardním tlaku p^st). Aby bylo možno zapsat tuto rovnici formálně stejně jednoduše jako u ideálního plynu (5.26), tj. bez explicitního uvedení jejího posledního

[4] Většina stavových rovnic reálného plynu nedovoluje vyjádřit objem explicitně, a proto se v takových případech k vyjádření korekcí Y_kor místo vztahů (5.41) až (5.43), jež pracují s nezávisle proměnnými T, p, užívá alternativních relací v proměnných T, V. Odvození příslušných vztahů je však komplikovanější a přesahuje rámec tohoto kurzu.

(korekčního) členu, zavádí se v termodynamice pomocná veličina zvaná **fugacita**[5] složky, která se označuje symbolem f_i a je definována následujícím vztahem

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \boldsymbol{R}T \ln \frac{f_i}{p^{\mathrm{st}}} \tag{5.49}$$

Odlogaritmováním (5.49) lze pro fugacitu dostat explicitní vzorec

$$f_i = p^{\mathrm{st}} \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{\boldsymbol{R}T}\right) \tag{5.50}$$

z něhož je vidět, že fugacita hraje v termodynamice roli „korigovaného“ či efektivního tlaku, který je měřítkem rozdílu chemických potenciálů $\mu_i(T,p) - \mu_i^\circ(T,p^{\mathrm{st}})$. Z porovnání s (5.26) je zřejmé, že ve směsi ideálních plynů přechází f_i na parciální tlak složky. Zřejmé je rovněž i to, že tato veličina má rozměr tlaku. Spojením definičního vztahu fugacity (5.49) s výrazem (5.48) dostaneme vztah

$$\ln f_i = \ln(x_i p) + \frac{1}{\boldsymbol{R}T} \int_0^p \left[\overline{V}_i - \frac{\boldsymbol{R}T}{p}\right] \mathrm{d}p \tag{5.51}$$

podle kterého můžeme fugacitu vypočítat na základě známého stavového chování (tj. známe-li $\overline{V}_i = \overline{V}_i(p)$ při dané teplotě a složení).

Dále se v termodynamice definuje **fugacitní koeficient** složky φ_i vztahem

$$\varphi_i = \frac{f_i}{x_i p} \tag{5.52}$$

Fugacitní koeficient je tedy bezrozměrným opravným faktorem, jímž je třeba násobit parciální tlak složky, abychom získali její fugacitu

$$f_i = x_i \, p \, \varphi_i \tag{5.53}$$

Z definice fugacitního koeficientu je zřejmé, že pro ideální plyn platí $\varphi_i = 1$. Fugacitní koeficient lze určovat výpočtem ze stavového chování podle následujícího vztahu

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{\boldsymbol{R}T} \int_0^p \left[\overline{V}_i - \frac{\boldsymbol{R}T}{p}\right] \mathrm{d}p \tag{5.54}$$

[5] Z latinského *fuga* – prchavost.

který plyne ze spojení (5.52) a (5.49).

Fugacita a fugacitní koeficient složky jsou obecně funkcí teploty, tlaku a složení systému. Výše uvedené vztahy pro složku ve směsi platí však i pro čistou látku; v tomto speciálním případě složení jako proměnná odpadá ($x_i = 1$) a veličiny μ_i, f_i, φ_i, $\overline{V}_i$ přecházejí na $\mu_i^\bullet$, $f_i^\bullet$, $\varphi_i^\bullet$, $V_{\mathrm{m}i}^\bullet$. Pro čistou látku tak např. místo (5.49), (5.52) a (5.54) dostaneme vztahy[6]

$$\mu_i^\bullet = \mu_i^\circ + \boldsymbol{R}T \ln \frac{f_i^\bullet}{p^{\mathrm{st}}} \tag{5.55}$$

$$\varphi_i^\bullet = \frac{f_i^\bullet}{p} \tag{5.56}$$

$$\ln \varphi_i^\bullet = \frac{1}{\boldsymbol{R}T} \int_0^p \left[V_{\mathrm{m}i}^\bullet - \frac{\boldsymbol{R}T}{p} \right] \mathrm{d}p \tag{5.57}$$

Závislost fugacity složky ve směsi na jejím složení se dále velmi zjednodušuje pro případ ideální směsi. U ideální směsi platí $\overline{V}_i = V_{\mathrm{m}i}^\bullet$ a z porovnání (5.54) a (5.57) potom plyne

$$\varphi_i = \varphi_i^\bullet \qquad \text{(id. směs)} \tag{5.58}$$

tzn. fugacitní koeficient složky v ideální směsi se rovná fugacitnímu koeficientu čisté složky (za T a p směsi). Pro fugacitu složky v ideální směsi pak odtud podle (5.53) a (5.56) dostaneme

$$f_i = x_i p\, \varphi_i^\bullet = x_i f_i^\bullet \qquad \text{(id. směs)} \tag{5.59}$$

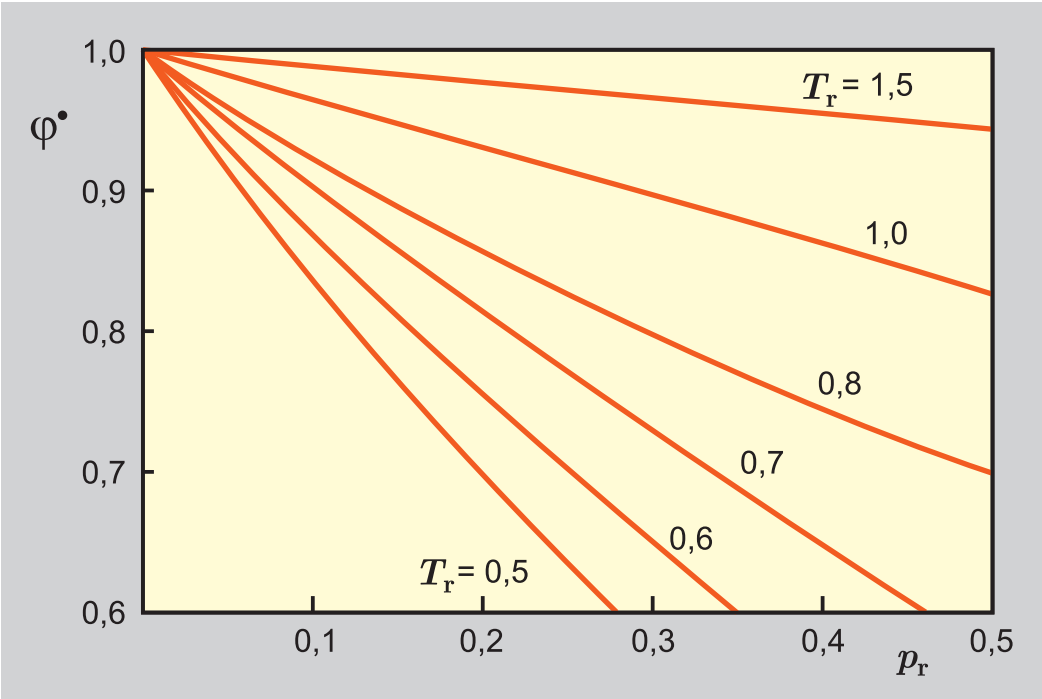
Rovnice se často označuje jako **Lewisovo-Randallovo pravidlo** pro odhad fugacity složky ve směsi.

Vztah (5.57), umožňující výpočet fugacitního koeficientu ze znalosti stavového chování plynu, lze zavedením kompresibilitního faktoru snadno přepsat do následujícího alternativního tvaru

$$\ln \varphi_i^\bullet = \int_0^p (z_i^\bullet - 1)\, \mathrm{d} \ln p \tag{5.60}$$

Je-li k vyhodnocení integrálu v poslední rovnici využito generalizovaného kompresibilitního faktoru, je získána závislost fugacitního koeficientu na stavových proměnných rovněž v generalizované formě. Schematicky tuto závislost $\varphi_i^\bullet$ na redukované teplotě a redukovaném tlaku

[6] Je třeba si uvědomit, že k výpočtu $\varphi_i^\bullet$ je nutná znalost $V_{\mathrm{m}i}^\bullet(p)$ od nulového tlaku do tlaku systému.



Obr. 5.8: Závislost fugacitního koeficientu na redukovaných proměnných

ukazuje obr. (5.8). Detailnější **generalizovaný diagram fugacitního koeficientu**, který můžete najít v učebním textu Příklady a úlohy z fyzikální chemie, umožňuje v praxi rychlé určení fugacitních koeficientů a tím i fugacit plynů za různých teplot a tlaků, jsou-li známy jejich kritické veličiny. Přesnost takto stanovených hodnot $\varphi_i^\bullet$ je stejná jako přesnost výpočtů stavového chování na základě generalizovaného kompresibilitního diagramu.

Fugacita nachází v termodynamice stejné uplatnění jako chemický potenciál, tedy při určování směru dějů a studiu rovnováh. Intenzivní kriterium rovnováhy (6.4) může být vzhledem

k těsnému vztahu obou veličin (5.49) přepsáno do ekvivalentní formy v termínech fugacit

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \ldots = T^{(f)} \\ p^{(1)} &= p^{(2)} = \ldots = p^{(f)} \\ f_1^{(1)} &= f_1^{(2)} = \ldots = f_1^{(f)} \\ &\vdots \\ f_k^{(1)} &= f_k^{(2)} = \ldots = f_k^{(f)} \end{aligned} \tag{5.61}$$

Je-li soustava v rovnováze, je fugacita libovolné složky ve všech fázích stejná. Pokud by se fugacita složky v daných fázích nerovnala, soustava by byla mimo rovnováhu a složka by přecházela z fáze, kde má vyšší hodnotu fugacity, do fáze, kde je její hodnota nižší. Výhoda transformace chemického potenciálu na fugacitu (5.49) spočívá především v tom, že fugacita jako korigovaný tlak je veličina bližší našemu intuitivnímu chápání.

Pro změny fugacity složky f_i s tlakem a teplotou dostaneme z definičního vztahu (5.49) a rovnic (5.19) a (5.20) následující vztahy

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_{T,\vec{x}} = \frac{\overline{V}_i}{\boldsymbol{R}T}, \tag{5.62}$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{p,\vec{x}} = -\frac{\overline{H}_i - H^{\circ}_{\mathrm{m}i}}{\boldsymbol{R}T^2}, \tag{5.63}$$

kde $H^{\circ}_{\mathrm{m}i}$ představuje molární entalpii i-té složky ve stavu ideálního plynu při teplotě systému.

Fugacita složky je dále v jednoduchém vztahu k aktivitě složky, další pomocné termodynamické veličině, jež je též měřítkem rozdílu chemických potenciálů v daném stavu a ve zvoleném standardním stavu (označen $^{\ominus}$)

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{\ominus}} \tag{5.64}$$

Tento vztah snadno odvodíme, jestliže v (5.33) vyjádříme μ_i i $\mu_i^{\ominus}$ prostřednictvím definiční rovnice fugacity (5.49). Speciálně pro standardní stav $^{\bullet}$ (čistá složka za T a p soustavy) pak

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{\bullet}} \tag{5.65}$$

5.5.3 *Aktivitní koeficienty v roztocích neelektrolytů*

Jak bylo uvedeno v oddíle 5.4.2, chemický potenciál složky v kondenzované směsi se obvykle vyjadřuje prostřednictvím aktivity a aktivitního koeficientu. Ve směsích neelektrolytů, tj. látek nepodléhajících elektrolytické disociaci a přítomných tedy v systému ve formě elektroneutrálních molekul, jsou tyto relativní veličiny vztahovány nejčastěji ke standardnímu stavu $^\bullet$ (čistá složka za teploty, tlaku a skupenství směsi). Pokud složky tvoří ideální směs, jsou aktivitní koeficienty rovny jedné a aktivita každé složky pak rovna jejímu molárnímu zlomku. V reálné směsi se však aktivitní koeficienty liší od jedničky a jsou obecně funkcí teploty, tlaku a složení směsi.

Závislost aktivitních koeficientů na teplotě či tlaku vyplývá podle (5.33) ze závislosti parciální molární dodatkové Gibbsovy energie $\overline{G}_i^{\mathrm{E}}$ na těchto stavových proměnných. Spojením (5.33) s (5.20) resp. s (5.19) dostaneme následující vztahy

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{p,\vec{x}} = -\frac{\overline{H}_i^{\mathrm{E}}}{\boldsymbol{R}T^2} \tag{5.66}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p}\right)_{T,\vec{x}} = \frac{\overline{V}_i^{\mathrm{E}}}{\boldsymbol{R}T} \tag{5.67}$$

z nichž je zřejmé, že o závislosti aktivitního koeficientu složky na T a p rozhoduje její parciální molární dodatková entalpie resp. parciální molární dodatkový objem v dané směsi. Z (5.66) plyne, že při $\overline{H}_i^{\mathrm{E}} > 0$ (v binárním systému bývá obvykle splněno pro obě složky, mísí-li se endotermicky v celém koncentračním rozsahu) je aktivitní koeficient klesající funkcí teploty, zatímco při $\overline{H}_i^{\mathrm{E}} < 0$ s teplotou roste. Na základě (5.67) lze činit podobné závěry o vlivu tlaku na aktivitní koeficienty, i když tento vliv je ve srovnání s teplotním vlivem mnohem slabší a v praxi je při nevysokých tlacích vesměs zanedbáván.

Zdaleka největší vliv na aktivitní koeficienty má složení systému. Závislosti aktivitních koefiecientů jednotlivých složek na složení směsi se odvozují podle (5.33) ze vhodné modelové závislosti dodatkové Gibbsovy energie na složení. Jelikož dosud neexistuje dostatečně přesný statisticko-termodynamický model kapalných směsí, používá se k popisu závislosti G^{E} na složení empirických a semiempirických vztahů obsahujících větší či menší počet nastavitelných parametrů.

Nejjednodušším vztahem pro závislost G^{E} na složení u binárního systému je

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{\boldsymbol{R}T} = bx_1x_2 \tag{5.68}$$

Jedná se o symetrickou závislost s extrémem v $x_1 = x_2 = 0{,}5$, takže $G^{\mathrm{E}}_{\mathrm{extr}}/(\boldsymbol{R}T) = b/4$. V literatuře se směs, která splňuje tuto závislost, označuje jako **regulární roztok**. Odvození vztahu z modelových představ o interakci molekul naleznete v odd. 13.3.4.

Pro parciální molární dodatkové Gibbsovy energie (aktivitní koeficienty) dostaneme užitím (5.22) resp. (5.23)

$$\frac{\overline{G}_1^{\mathrm{E}}}{\boldsymbol{R}T} = \ln\gamma_1 = bx_2^2 \qquad \frac{\overline{G}_2^{\mathrm{E}}}{\boldsymbol{R}T} = \ln\gamma_2 = bx_1^2 \tag{5.69}$$

Průběh těchto závislostí ukazuje obr. (5.9a).

Symetrická rovnice (5.68) je pro většinu praktických aplikací až příliš jednoduchá a pro adekvátní vystižení závislosti G^{E} na složení je proto třeba užít podstatně složitějších funkcí, jako např. rovnici navrženou Redlichem a Kisterem

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{\boldsymbol{R}T} = x_1x_2\left[b + c(x_1 - x_2) + d(x_1 - x_2)^2 + \ldots\right] \tag{5.70}$$

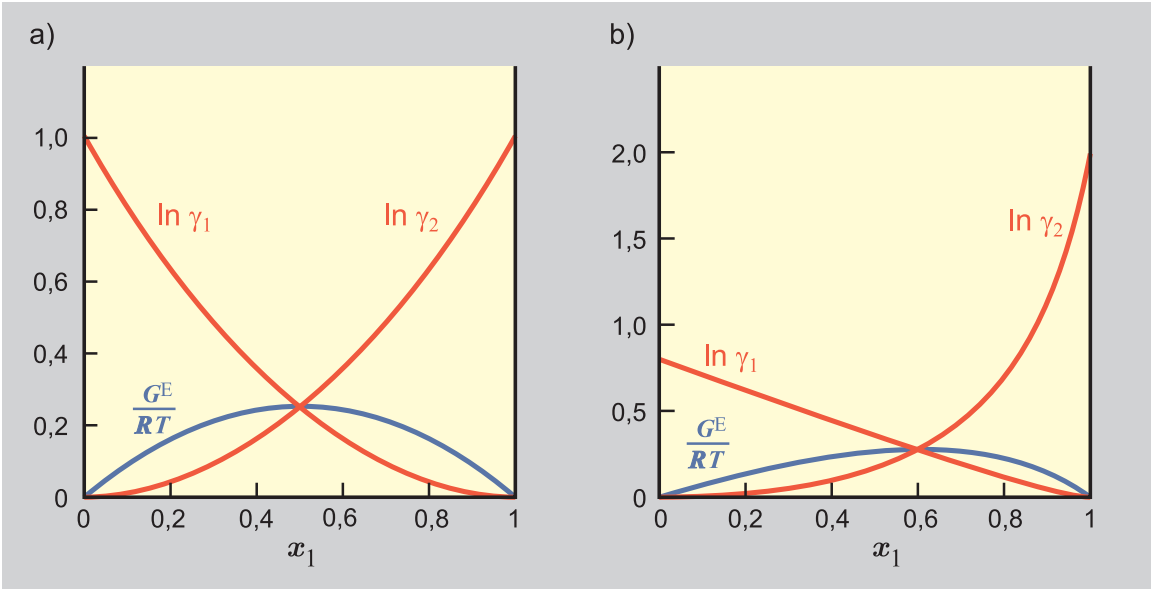
kde b, c, d, …, jsou parametry určené z experimentálních dat. Vztahy plynoucí z (5.70) pro aktivitní koeficienty jsou

$$\begin{aligned} \ln\gamma_1 &= x_2^2\left[b + c(4x_1 - 1) + d(x_1 - x_2)(6x_1 - 1) + \ldots\right] \\ \ln\gamma_2 &= x_1^2\left[b + c(1 - 4x_2) + d(x_1 - x_2)(1 - 6x_2) + \ldots\right] \end{aligned} \tag{5.71}$$

Výhodou Redlichovy-Kisterovy rovnice je možnost zvolit podle situace potřebný počet parametrů. Této rovnice se rutinně používá rovněž pro analytické vyjádření závislosti dodatkové entalpie a dodatkového objemu na složení.

Ze semiempirických rovnic, které se používají pro vystižení závislosti dodatkové Gibbsovy energie (aktivitních koeficientů) na složení, si uveďme rovnici navrženou Wilsonem. Tato rovnice patří v praxi k nejužívanějším vztahům při výpočtech vícesložkových rovnováh kapalina–pára. Pro k-složkový systém má Wilsonova rovnice tvar

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{\boldsymbol{R}T} = -\sum_{i=1}^{k} x_i \ln \sum_{j=1}^{k} x_j A_{ij}, \tag{5.72}$$



Obr. 5.9: Závislost dodatkové Gibbsovy energie a aktivitních koeficientů v binárním systému na složení: a) rovnice regulárního roztoku, $b = 1$; b) Wilsonova rovnice, $a_{12} = 100$ K, $a_{21} = 500$ K, $V^{\bullet}_{\mathrm{m}2}/V^{\bullet}_{\mathrm{m}1} = 1{,}5$, $T = 298{,}15$ K

$$A_{ij} \quad = \quad \frac{V^{\bullet}_{\mathrm{m}j}}{V^{\bullet}_{\mathrm{m}i}} \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right), \qquad a_{ij} \neq a_{ji}, \qquad a_{ii} = a_{jj} = 0$$

kde $V^{\bullet}_{\mathrm{m}i}$, $V^{\bullet}_{\mathrm{m}j}$ jsou molární objemy čistých kapalných složek i a j (obvykle při teplotě 25 °C) a a_{ij}, a_{ji} jejich binární interakční parametry, které se určují z experimentálních dat. Pro aktivitní koeficienty u binárního systému dostaneme z (5.72) vztahy

$$\ln \gamma_1 = -\ln S_1 + x_2 \left(\frac{A_{12}}{S_1} - \frac{A_{21}}{S_2}\right) \qquad \ln \gamma_2 = -\ln S_2 + x_1 \left(\frac{A_{21}}{S_2} - \frac{A_{12}}{S_1}\right) \tag{5.73}$$

kde

$$S_1 = x_1 + A_{12} x_2, \qquad S_2 = x_2 + A_{21} x_1 \tag{5.74}$$

Průběh těchto závislostí je pro jednu možnou sadu parametrů ilustrován na obr. (5.9b). Zkušenosti ukazují, že Wilsonova rovnice uspokojivě předpovídá chování vícesložkových směsí pouze

na základě údajů pro binární podsystémy. Tato vlastnost Wilsonovy a jí podobných semiempirických rovnic představuje pro praktické aplikace vlastnost zásadní důležitosti.

Na závěr tohoto oddílu upozorněme ještě na skutečnost, že závislosti aktivitních koeficientů jednotlivých složek v systému nejsou vzájemně nezávislé, ale splňují exaktní vazbu, která se v termodynamice označuje jako **Gibbsova-Duhemova rovnice**. Pro binární systém lze Gibbsovu-Duhemovu rovnici zapsat pro obecnou extenzivní veličinu Y ve tvaru

$$x_1 \left(\frac{\partial \overline{Y}_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \overline{Y}_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = 0 \tag{5.75}$$

který lze odvodit tak, že (5.17) zderivujeme podle x_1 a dosadíme za $\overline{Y}_1$ a $\overline{Y}_2$ z (5.22) a (5.23). Položíme-li pak v (5.75) $\overline{Y}_i = \overline{G}_i^{\mathrm{E}} = \boldsymbol{R}T \ln \gamma_i$, dostaneme

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = 0 \tag{5.76}$$

Známe-li tedy např. závislost $\gamma_1(x_1)$, není závislost $\gamma_2(x_1)$ libovolná, ale musí splňovat diferenciální rovnici (5.76), takže $\gamma_2(x_1)$ lze odtud určit integrací. Pokud by byly obě závislosti $\gamma_1(x_1)$ a $\gamma_2(x_1)$ určeny experimentálně, je možné prověřit, zda splňují Gibbsovu-Duhemovu rovnici, a posoudit tak termodynamickou konzistenci příslušných dat. Nesplňují-li data Gibbsovu-Duhemovu rovnici, nemohou být správná.

5.5.4 *Chemický potenciál elektrolytu a jeho aktivita*

Jako **elektrolyt** označujeme takovou látku, která je v roztoku (příp. v tavenině) přítomna ve formě iontů. Elektrolytická disociace, tj. rozpad neutrální molekuly elektrolytu na ionty v roztoku, vede jednak k vytvoření dvou nových druhů částic (kation a anion), jednak ke zvětšení celkového počtu částic přítomných v roztoku; počty kationtů a aniontů v roztoku však zároveň nejsou libovolné, ale jsou vázany látkovou a nábojovou bilancí. Jakým způsobem zohledňuje formální termodynamika uvedené skutečnosti při popisu roztoků elektrolytů, si ukážeme v tomto oddíle.

Elektrolyt budeme obecně zapisovat ve tvaru $\mathrm{K}_{\nu_\mathrm{K}}\mathrm{A}_{\nu_\mathrm{A}}$, ionty přítomné v roztoku potom jako $\mathrm{K}^{z_\mathrm{K}}$ a $\mathrm{A}^{z_\mathrm{A}}$. Přitom z_K a z_A udávají počet elektronů, které chybí kationtu k dosažení

elektroneutrality; u aniontu pak počet elektronů, které má navíc. Symbol z_j se označuje jako nábojové číslo.

Vzhledem k tomu, že elektrolyt, který rozpouštíme ve vodě, je elektroneutrální, platí také

$$\nu_{\mathrm{K}} z_{\mathrm{K}} = \nu_{\mathrm{A}} z_{\mathrm{A}} \tag{5.77}$$

Máme-li roztok silného elektrolytu (je úplně disociován) o látkové koncentraci c (či o molalitě $\underline{m}$), je možno rovnici (5.77) psát také ve tvaru

$$(c\nu_{\mathrm{K}})\, z_{\mathrm{K}} = c_{\mathrm{K}} z_{\mathrm{K}} = (c\nu_{\mathrm{A}})\, z_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A}} z_{\mathrm{A}} \tag{5.78}$$

kde c_{K}, c_{A} označují látkovou koncentraci ($\underline{m}_{\mathrm{K}}$, $\underline{m}_{\mathrm{A}}$ molalitu) přítomných iontů. Pokud by roztok obsahoval více elektrolytů, podmínka elektroneutrality by se zobecnila na

$$\sum_{\text{kationty}} c_{\mathrm{K}} z_{\mathrm{K}} = \sum_{\text{anionty}} c_{\mathrm{A}} z_{\mathrm{A}} \tag{5.79}$$

Gibbsovu energii systému, který obsahuje n_1 molů rozpouštědla a n_2 molů silného elektrolytu $\mathrm{K}_{\nu_{\mathrm{K}}}\mathrm{A}_{\nu_{\mathrm{A}}}$ (přítomen výhradně ve formě svých iontů), můžeme zapsat dvěma způsoby (viz (5.25))

$$\begin{aligned} G &= n_1\mu_1 + n_2\mu_2 && (5.80)\\ &= n_1\mu_1 + n_2[\nu_{\mathrm{K}}\mu_{\mathrm{K}} + \nu_{\mathrm{A}}\mu_{\mathrm{A}}] && (5.81) \end{aligned}$$

Ve druhé rovnici je chemický potenciál elektrolytu vyjádřen pomocí chemických potenciálů iontů a jejich množství přítomných v roztoku, tj.

$$\mu_2 = \nu_{\mathrm{K}}\mu_{\mathrm{K}} + \nu_{\mathrm{A}}\mu_{\mathrm{A}} \tag{5.82}$$

Chemický potenciál iontu, např. kationtu, je formálně definován vztahem

$$\mu_{\mathrm{K}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{K}}}\right)_{T,p,n_1,n_{\mathrm{A}}}$$

tj. změnou Gibbsovy energie systému při přidání 1 molu kationtů do nekonečně velkého systému o dané koncentraci elektrolytu za konstantní teploty, tlaku, látkového množství rozpouštědla

a látkového množství aniontů. V roztocích je počet aniontů a kationtů ale vždy vázán rovnicí elektroneutrality, a proto chemické potenciály iontů *nelze* experimentálně určit. Místo chemického potenciálu iontů se proto zavádí **střední chemický potenciál elektrolytu** $\mu_{2\pm}$, který je definován jako vážený aritmetický průměr chemického potenciálu kationtů a aniontů

$$\mu_{2\pm} = \frac{\nu_\mathrm{K}\mu_\mathrm{K} + \nu_\mathrm{A}\mu_\mathrm{A}}{\nu_\mathrm{K} + \nu_\mathrm{A}} \tag{5.83}$$

čili

$$\mu_2 = \nu_\mathrm{K}\mu_\mathrm{K} + \nu_\mathrm{A}\mu_\mathrm{A} = (\nu_\mathrm{K} + \nu_\mathrm{A})\mu_{2\pm} \tag{5.84}$$

Zavedením středního chemického potenciálu respektujeme existenci iontů v roztoku, tj. disociaci elektrolytu. Střední chemický potenciál a další s ním související střední veličiny uvedené dále usnadňují popis chování elektrolytických systémů.

Aplikujeme-li rovnici (5.84) i na standardní stav $^{[c]}$ (případně $^{[\underline{m}]}$), ve kterém se chová elektrolyt jako při nekonečném zředění, pak pro rozdíl $\mu_2 - \mu_2^{[c]}$ (a analogicky pro $\mu_2 - \mu_2^{[\underline{m}]}$) lze psát

$$\nu_\mathrm{K}(\mu_\mathrm{K} - \mu_\mathrm{K}^{[c]}) + \nu_\mathrm{A}(\mu_\mathrm{A} - \mu_\mathrm{A}^{[c]}) = \mu_2 - \mu_2^{[c]} = \nu(\mu_{2\pm} - \mu_{2\pm}^{[c]}) \tag{5.85}$$

kde

$$\nu = \nu_\mathrm{K} + \nu_\mathrm{A} \tag{5.86}$$

Vyjádřeno pomocí aktivit[7] (5.33)

$$\ln a_2^{[c]} = \nu_\mathrm{K} \ln a_\mathrm{K}^{[c]} + \nu_\mathrm{A} \ln a_\mathrm{A}^{[c]} = \nu \ln a_{2\pm}^{[c]} \tag{5.87}$$

kde veličina

$$a_{2\pm}^{[c]} = \left[(a_\mathrm{K}^{[c]})^{\nu_\mathrm{K}} \cdot (a_\mathrm{A}^{[c]})^{\nu_\mathrm{A}}\right]^{1/\nu} \tag{5.88}$$

je střední aktivita iontů v elektrolytu. Výraz v hranatých závorkách je právě ten součin aktivit kationtu K a aniontu A umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty, který se u rozpouštěcích a rozkladných reakcí (viz např. vztahy (7.37) a (7.38)) jakož i při výpočtech s Nernstovou rovnicí (8.24) vyskytuje na pravé straně rovnovážné podmínky.

[7] Veličiny $a_2^{[c]}$ resp. $a_2^{[\underline{m}]}$ neberou v úvahu existenci rozpadu elektrolytu na ionty, jejich hodnoty se proto mnohem více liší od látkové koncentrace resp. molality elektrolytu, a to zvláště při nízkých molalitách.

Tabulka 5.2: Hodnoty $\Psi = \sqrt[\nu]{\nu_{\mathrm{K}}^{\nu_{\mathrm{K}}}\nu_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}}$ a některé další veličiny pro nejběžnější typy elektrolytů

ν_{K}–ν_{A}	Příklad	Ψ	$z_A z_K$	$I/\underline{m}_2$
1–1	KCl	1	1	1
1–2, 2–1	$CaCl_2$, Na_2SO_4	$\sqrt[3]{4} = 1{,}5874$	2	3
2–2	$CaSO_4$	1	4	4
1–3, 3–1	$AlCl_3$, Na_3PO_4	$\sqrt[4]{27} = 2{,}2795$	3	6
2–3, 3–2	$Al_2(SO_4)_3$, $Ca_3(PO_4)_2$	$\sqrt[5]{108} = 2{,}5508$	6	15
3–3	$La[Fe(CN)_6]$	1	9	9
1–4, 4–1	$ThCl_4$, $K_4[Fe(CN)_6]$	$\sqrt[5]{16} = 1{,}7411$	4	10

Rozepíšeme-li si nyní aktivity v (5.87) pomocí látkové koncentrace (případně molality), dostaneme následující rovnice

$$\ln a_2^{[c]} = \nu_{\mathrm{K}} \ln \frac{c_{\mathrm{K}}\gamma_{\mathrm{K}}^{[c]}}{c^{\mathrm{st}}} + \nu_{\mathrm{A}} \ln \frac{c_{\mathrm{A}}\gamma_{\mathrm{A}}^{[c]}}{c^{\mathrm{st}}} = \nu \ln \frac{c_{2\pm}\gamma_{2\pm}^{[c]}}{c^{\mathrm{st}}} \tag{5.89}$$

$$\ln a_2^{[m]} = \nu_{\mathrm{K}} \ln \frac{\underline{m}_{\mathrm{K}}\gamma_{\mathrm{K}}^{[m]}}{\underline{m}^{\mathrm{st}}} + \nu_{\mathrm{A}} \ln \frac{\underline{m}_{\mathrm{A}}\gamma_{\mathrm{A}}^{[m]}}{\underline{m}^{\mathrm{st}}} = \nu \ln \frac{\underline{m}_{2\pm}\gamma_{2\pm}^{[m]}}{\underline{m}^{\mathrm{st}}} \tag{5.90}$$

kde

$$c_{2\pm} = \sqrt[\nu]{c_{\mathrm{K}}^{\nu_{\mathrm{K}}} c_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}} = c_2 \sqrt[\nu]{\nu_{\mathrm{K}}^{\nu_{\mathrm{K}}}\nu_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}} = c_2\Psi \tag{5.91}$$

$$\underline{m}_{2\pm} = \sqrt[\nu]{\underline{m}_{\mathrm{K}}^{\nu_{\mathrm{K}}} \underline{m}_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}} = \underline{m}_2 \sqrt[\nu]{\nu_{\mathrm{K}}^{\nu_{\mathrm{K}}}\nu_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}} = \underline{m}_2\Psi \tag{5.92}$$

V tabulce 5.2 uvádíme hodnoty Ψ pro nejběžnější typy elektrolytů.

Pro střední aktivitní koeficient (ať je definován na bázi látkové koncentrace či molality) plyne z rov. (5.82)

$$\nu \ln \gamma_{2\pm} = \nu_{\mathrm{K}} \ln \gamma_{\mathrm{K}} + \nu_{\mathrm{A}} \ln \gamma_{\mathrm{A}} \tag{5.93}$$

$$\gamma_{2\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_{\mathrm{K}}^{\nu_{\mathrm{K}}}\gamma_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}} \tag{5.94}$$

5.5.5 *Aktivitní koeficienty v roztocích elektrolytů, Debyeova-Hückelova rovnice*

V systémech neelektrolytů, v nichž jsou přítomny pouze elektricky nenabité částice, je mezimolekulární silové působení poměrně krátkého dosahu. Podle elektronové struktury interagujících molekul jsou tyto síly, označované jako van der Waalsovy, nepřímo úměrné čtvrté až sedmé mocnině vzdálenosti molekul. Avšak v roztocích elektrolytů, tj. v systémech, které obsahují ionty, se elektricky nabité částice ovlivňují elektrostatickými coulombovskými silami, které jsou nepřímo úměrné druhé mocnině vzdálenosti, a dosah těchto sil je tedy mnohem větší. Tato skutečnost způsobuje, že roztoky elektrolytů vykazují odchylky od chování nekonečně zředěného roztoku (tj. hodnoty aktivitních koeficientů se liší od jedničky) už při daleko nižších koncentracích rozpuštěného elektrolytu v rozpouštědle, než kdyby rozpuštěnou látkou byl neelektrolyt (pochopitelně při stejné volbě standardního stavu). Aby bylo vystiženo reálné chování roztoků elektrolytů, je potřebné korigovat popis ideálního roztoku aktivitními koeficienty i ve velice zředěných roztocích.

Prakticky použitelnou rovnici k odhadu aktivitních koeficientů v roztocích elektrolytů odvodili už ve dvacátých letech minulého století Debye a Hückel. Jejich teorie spočívá na následujících modelových představách; podrobné odvození a rozbor zjednodušujících předpokladů uvádíme v odd. 13.7.2.

a) Ionty jsou bodové částice, které nesou určitý náboj.
b) Je uvažováno pouze elektrostatické silové působení; vliv ostatních interakcí se zanedbává.
c) Každý ion má kolem sebe kulovou iontovou atmosféru, která obsahuje více iontů opačného náboje, než iontů, které mají náboj shodný s centrálním iontem. Poloměr iontové atmosféry se zmenšuje s rostoucí koncentrací elektrolytu a s nábojem, který nese centrální ion.
d) Voda jako rozpouštědlo je považována za spojité prostředí (kontinuum).
e) Koncentrace iontů je dostatečně nízká.

Vztah pro aktivitní koeficient iontu odvozený na základě uvedených představ a předpokladů má následující jednoduchý tvar

$$\ln \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I_c} \tag{5.95}$$

kde z_i je nábojové číslo iontu (náboj v jednotkách $\boldsymbol{e}$), I_c je tzv. **iontová síla roztoku** definovaná vztahem

$$I_c = \frac{1}{2}\sum_j z_j^2 c_j \tag{5.96}$$

kde c_j je koncentrace j-tého iontu. V sumě na pravé straně sčítáme přes všechny ionty přítomné v roztoku.

Parametr A je teplotně závislý parametr daný vlastnostmi rozpouštědla. Z teorie pro něj vyplývá

$$A = \frac{\boldsymbol{e}^3 \boldsymbol{N_A}^2 \sqrt{2}}{8\pi(\varepsilon \boldsymbol{R} T)^{3/2}} \tag{5.97}$$

kde $\boldsymbol{e}$ je náboj elektronu, $\boldsymbol{N_A}$ Avogadrova konstanta a ε permitivita rozpouštědla (viz odd. 13.7.1). Pro vodné roztoky jsou hodnoty parametru A uvedeny v následující tabulce:

$t/\,^\circ\mathrm{C}$	0	10	20	25	30	40	100
$A/(\mathrm{dm}^{3/2}\,\mathrm{mol}^{-1/2})$	1,129	1,146	1,165	1,176	1,187	1,211	1,406

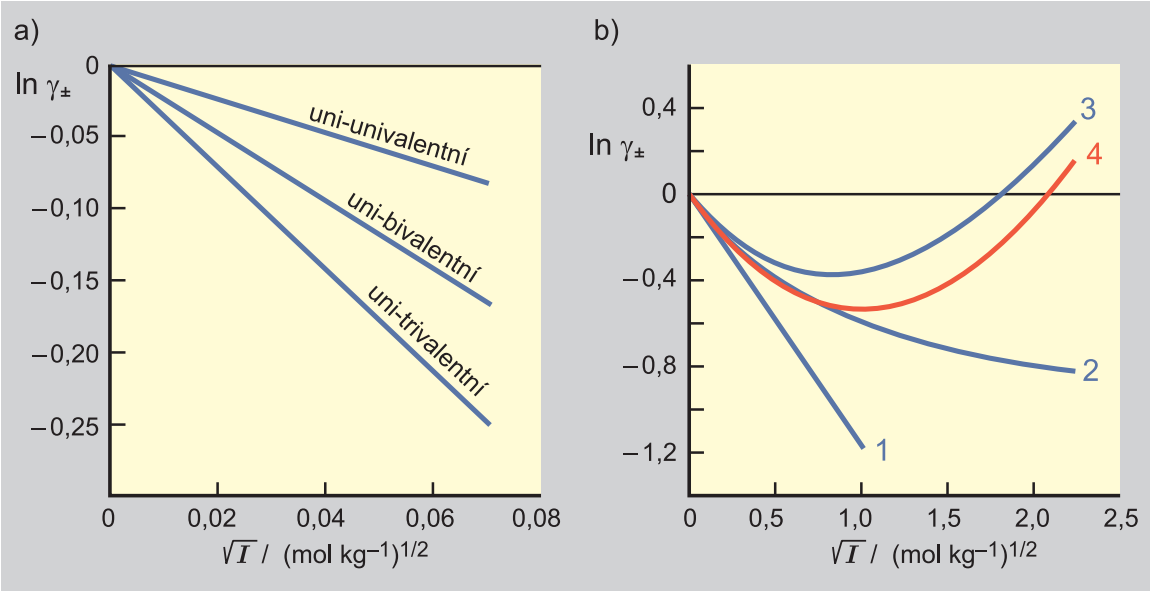
Za běžných teplot 20 až 25 °C vystačíme při praktických výpočtech s hodnotou $A = 1{,}17\,\mathrm{dm}^{3/2}\,\mathrm{mol}^{-1/2}$.

Jak bylo uvedeno v předcházejícím oddíle, aktivitní koeficient jednotlivého iontu stanovit experimentální cestou nelze. Experimentálně dostupný je jedině střední aktivitní koeficient elektrolytu $\mathrm{K}_{\nu_K}\mathrm{A}_{\nu_A}$, rov. (5.94). Ze zákona elektroneutrality (5.77) spolu s (5.93) a (5.95) lze snadno odvodit předpis pro střední aktivitní koeficient (index 2 pro jednoduchost vynecháme, $\gamma_{2\pm} = \gamma_\pm$)

$$\begin{aligned} \ln\,\gamma_\pm &= \frac{\nu_\mathrm{K}\ln\gamma_k + \nu_A \ln\gamma_\mathrm{A}}{\nu} = -\left(\frac{\nu_\mathrm{K} z_\mathrm{K}^2 + \nu_\mathrm{A} z_\mathrm{A}^2}{\nu}\right) A\sqrt{I_c} \\ &= -\left(\frac{\nu_\mathrm{A} z_\mathrm{A} z_\mathrm{K} + \nu_\mathrm{K} z_\mathrm{K} z_\mathrm{A}}{\nu}\right) A\sqrt{I_c} = -z_\mathrm{A} z_\mathrm{K} A\sqrt{I_c} \end{aligned} \tag{5.98}$$

Výslednou rovnici

$$\ln\gamma_\pm = -z_\mathrm{K} z_\mathrm{A}\, A\sqrt{I_c} \tag{5.99}$$



Obr. 5.10: Závislost středního aktivitního koeficientu na iontové síle při 25 °C. (a) pro různé typy elektrolytů podle Debyeova-Hückelova limitního vztahu, (b) pro NaCl podle různých vztahů (1: limitní vztah (5.99), 2: vztah uvažující velikost iontu (5.100), 3: Daviesův generalizovaný vztah (5.103), 4: vyhlazená experimentální data podle (5.102))

(případně i původní rovnici (5.95) pro jednotlivé ionty) budeme označovat jako **limitní Debyeův-Hückelův vztah**.

Podle Debyeova-Hückelova limitního vztahu je aktivitní koeficient funkcí pouze iontové síly (tj. látkového množství a náboje iontů přítomných v roztoku) a nikoliv chemického druhu iontů. (Aktivitní koeficienty NaCl a KBr budou mít podle (5.99) při stejné iontové síle stejné hodnoty.) Pro nenulové koncentrace je vypočtený aktivitní koeficient menší než jedna a s rostoucí iontovou silou I_c monotonně klesá. Předpověď aktivitních koeficientů podle Debyeova-Hückelova limitního vztahu ukazuje obr. 5.10a.

Výše uvedené chování předpovídané vztahem (5.99) je ve shodě se skutečností pouze pro vysoce zředěné roztoky. Při větších koncentracích se v důsledku výrazného porušení předpokladů teorie předpověď (5.99) se skutečností rozchází. Čím vyšší je iontová síla, tím větší můžeme

očekávat chybu. Při iontové síle $I_c = 0{,}01\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$ je chyba vzorce (5.99) zhruba 10%, čemuž např. odpovídá chyba stanovení pH okolo 0,006. Experimentálně zjištěné závislosti $\gamma_\pm = \gamma_\pm(I)$ vykazují pro větší iontové síly minimum, za kterým je střední aktivitní koeficient již rostoucí funkcí iontové síly.

Pro vyšší koncentrace byly odvozeny pro aktivitní koeficienty iontů komplikovanější vztahy, např.

$$\ln\gamma_i = -\frac{A\,z_i^2\sqrt{I_c}}{1+a\sqrt{I_c}}\,, \qquad \ln\gamma_\pm = -\frac{A\,z_\mathrm{K}z_\mathrm{A}\sqrt{I_c}}{1+a\sqrt{I_c}} \tag{5.100}$$

kde $a = 1\,\mathrm{dm^{3/2}\,mol^{-1/2}}$. Při odvození tohoto vztahu byly uvažovány předpoklady b), c) a d), avšak předpoklad a) byl vylepšen v tom smyslu, že ion není uvažován jako bezrozměrný bod, ale jako koule o určitém poloměru, na jejímž povrchu je náboj iontu rozprostřen; podrobně viz odd. 13.7.2. Vztah (5.100) lze užít nejvýše do iontové síly zhruba $0{,}1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$.

Vyjadřování složení pomocí koncentrací $c_i = n_i/V$ komplikuje výpočty, protože objem V se mění jak při směšování či rozpouštění tak i s teplotou. Tyto problémy odstraňuje použití molalit, které proto najdete ve speciální elektrochemické literatuře. Např. iontová síla je pak definovaná vztahem

$$I = \frac{1}{2}\sum_j z_j^2\underline{m}_j \tag{5.101}$$

a nezávisí na teplotě. Při nízkých koncentracích jsou obě iontové síly, I_c v jednotkách $\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ a I v $\mathrm{mol\,kg^{-1}}$, u vodných roztoků za obvyklých teplot číselně prakticky stejné. Někteří autoři také ve vztahu (5.101) aplikují $(\underline{m}_i/\underline{m}^\mathrm{st})$ místo $\underline{m}_i$ a iontová síla je potom bezrozměrná (a ovšem číselně shodná s předchozí).

Pro výpočet aktivitních koeficientů v oblasti ještě vyšších koncentrací se používá složitějších předpisů, ve kterých vystupují příspěvky všech ostatních iontů, přičemž je už také respektována chemická individualita iontu.

Druhou možností je užití korelačního vztahu obsahujícího nastavitelné parametry, které lze určit z experimentálních údajů pro koncentrační závislost středního aktivitního koeficientu. Jeden z takových korelačních vztahů má tvar

$$\ln\gamma_\pm = -\frac{A\,z_\mathrm{K}z_\mathrm{A}\sqrt{I}}{1+a\sqrt{I}} + bI \tag{5.102}$$

kde a a b jsou nastavitelné parametry. V případě, že experimentální data nejsou k dispozici, lze užít generalizovanou formu vztahu (5.102) ve tvaru

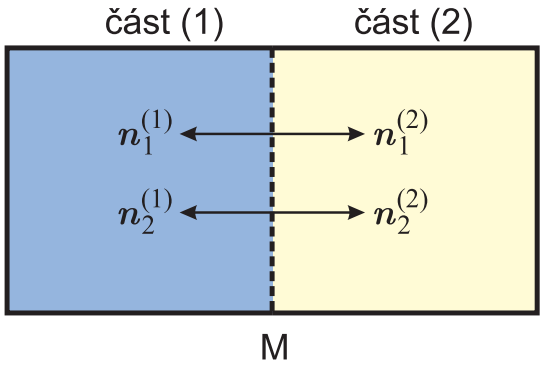
$$\ln\gamma_\pm = -\frac{A\,z_\mathrm{K}z_\mathrm{A}\sqrt{I}}{1+a\sqrt{I}} + Bz_\mathrm{K}z_\mathrm{A}I \tag{5.103}$$

kde podle Daviese pro vodné roztoky při 25 °C platí $a = 1\,\mathrm{kg^{1/2}\,mol^{-1/2}}$, $B = 0{,}3\ \mathrm{kg\,mol^{-1}}$. Tento vztah je použitelný nejvýše do iontové síly $I = 0{,}3\,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$. Srovnání aktivitních koeficientů podle různých vztahů pro vodný roztok NaCl ukazuje obr. 5.10b.

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.



Obr. 6.1: K odvození intenzivního kritéria rovnováhy

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

$$\mathrm{d}G = 0 \qquad ([T, p], \text{ rovnováha})$$

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

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}G^{(1)} + \mathrm{d}G^{(2)}$$

Tyto změny lze vyjádřit pomocí chemických potenciálů složek rovnicí $\mathrm{d}G = \mu_1 \mathrm{d}n_1 + \mu_2 \mathrm{d}n_2$. Potom je možno uvedený vztah zapsat ve tvaru

$$\mathrm{d}G = (\mu_1^{(1)} \mathrm{d}n_1^{(1)} + \mu_2^{(1)} \mathrm{d}n_2^{(1)}) + (\mu_1^{(2)} \mathrm{d}n_1^{(2)} + \mu_2^{(2)} \mathrm{d}n_2^{(2)}) \tag{6.1}$$

kde $\mu_i^{(1)}$ a $\mu_i^{(2)}$ je chemický potenciál i-té složky v první a druhé části, $\mathrm{d}n_i^{(1)}$ a $\mathrm{d}n_i^{(2)}$ jsou vyměněná látková množství i-té složky přes rozhraní M mezi oběma částmi. Protože se jedná o uzavřený systém, platí

$$n_1^{(1)} + n_1^{(2)} = n_1 = \text{konst} \qquad \text{a} \qquad n_2^{(1)} + n_2^{(2)} = n_2 = \text{konst}$$

respektive

$$\mathrm{d}n_1^{(1)} + \mathrm{d}n_1^{(2)} = 0 \qquad \text{a} \qquad \mathrm{d}n_2^{(1)} + \mathrm{d}n_2^{(2)} = 0$$

Můžeme proto ve vztahu (6.1) nahradit $\mathrm{d}n_i^{(2)} = -\mathrm{d}n_i^{(1)}$, čímž dostaneme pro změnu Gibbsovy energie uzavřeného binárního systému za konstantní teploty a tlaku rovnici

$$\mathrm{d}G = (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)})\, \mathrm{d}n_1^{(1)} + (\mu_2^{(1)} - \mu_2^{(2)})\, \mathrm{d}n_2^{(1)} \tag{6.2}$$

Pokud soustava není v rovnováze, mohou veličiny $\mathrm{d}n_1^{(1)}$ a $\mathrm{d}n_2^{(1)}$ 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.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1^{(1)}}\right)_{T,p,n_2^{(1)}} = 0 \qquad \text{a} \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial n_2^{(1)}}\right)_{T,p,n_1^{(1)}} = 0$$

Ze vztahu (6.2) plyne, že tyto podmínky mohou být splněny pouze v případě, že platí

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} \qquad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} \tag{6.3}$$

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.

Tento závěr se dá zobecnit i pro k-složkový f-fázový systém. V takovém případě lze ukázat, že podmínky rovnováhy jsou určeny těmito rovnicemi

$$\begin{array}{ccccccc} T^{(1)} & = & T^{(2)} & = & \dots & = & T^{(f)} \\ p^{(1)} & = & p^{(2)} & = & \dots & = & p^{(f)} \\ \mu_1^{(1)} & = & \mu_1^{(2)} & = & \dots & = & \mu_1^{(f)} \\ & \vdots & & & & & \\ \mu_k^{(1)} & = & \mu_k^{(2)} & = & \dots & = & \mu_k^{(f)} \end{array} \tag{6.4}$$

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

$$G_{\mathrm{m}}^{(1)} = G_{\mathrm{m}}^{(2)} \tag{6.5}$$

což je podmínka, která již byla dříve v odd. 4.4.8 odvozena ve tvaru

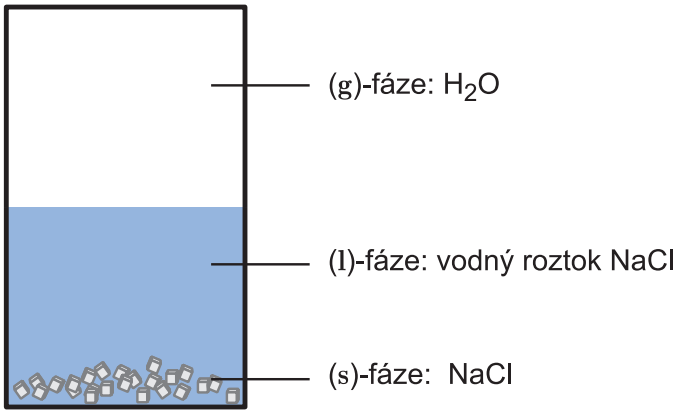
$$\Delta G = 0 \qquad [T, p]$$

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:

a) pevný čistý NaCl,
b) nasycený roztok NaCl ve vodě,
c) 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

$$\begin{array}{ll} T^{(\mathrm{s})} = T^{(\mathrm{l})} = T^{(\mathrm{g})} & p^{(\mathrm{s})} = p^{(\mathrm{l})} = p^{(\mathrm{g})} \\ \mu_{\mathrm{H_2O}}^{(\mathrm{l})} = \mu_{\mathrm{H_2O}}^{(\mathrm{g})} & \mu_{\mathrm{NaCl}}^{(\mathrm{s})} = \mu_{\mathrm{NaCl}}^{(\mathrm{l})} \end{array}$$



Obr. 6.2: Případ dvousložkového třífázového systému

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

$$v = \begin{bmatrix} \text{celkový počet intenzivních údajů} \\ \text{potřebných pro určení stavu systému} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{počet vazných podmínek} \\ \text{plynoucích z rovnováhy} \end{bmatrix} \tag{6.6}$$

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

Tabulka 6.1: Charakterizace f-fázového k-složkového systému

fáze 1	fáze 2	...	fáze f
$T^{(1)}$	$T^{(2)}$	...	$T^{(f)}$
$p^{(1)}$	$p^{(2)}$	...	$p^{(f)}$
$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	...	$x_1^{(f)}$
$x_2^{(1)}$	$x_2^{(2)}$	...	$x_2^{(f)}$
$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$
$x_{k-1}^{(1)}$	$x_{k-1}^{(2)}$	...	$x_{k-1}^{(f)}$

chemických potenciálů u k složek. Celkem je proto $(k+2)(f-1)$ rovnovážných podmínek, takže podle (6.6) bude počet stupňů volnosti

$$v = (k+1)f - (k+2)(f-1) = k - f + 2 \tag{6.7}$$

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:

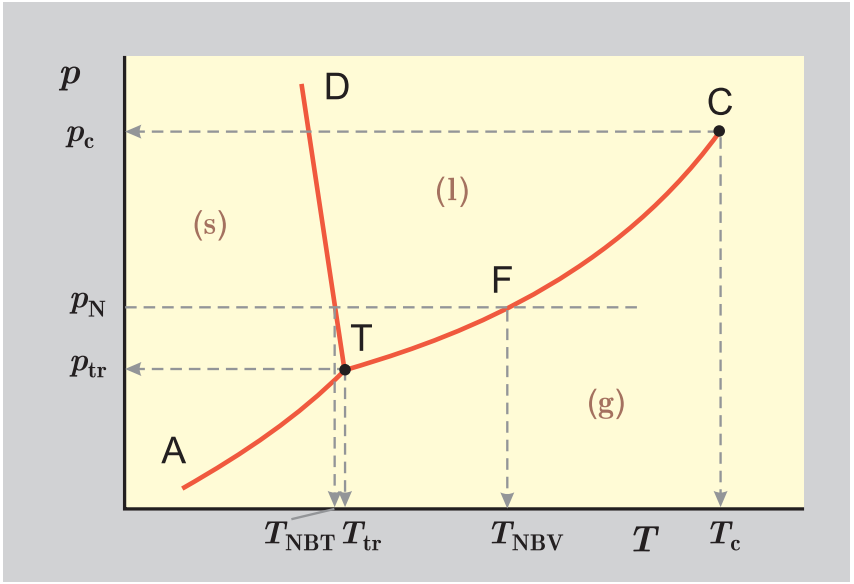
1. Systém sestává z jediné fáze (plynné, kapalné nebo pevné), a má tudíž dva stupně volnosti, což znamená, že v určitém rozsahu můžeme teplotu i tlak nezávisle měnit. Ve fázovém diagramu jsou jednofázové oblasti znázorněny plochami.
2. V systému koexistují dvě fáze a systém má pouze jeden stupeň volnosti. Dvoufázová rovnováha je ve fázovém diagramu znázorněna křivkou a může se jednat o jednu z následujících rovnováh (g)–(l), (g)–(s), (l)–(s) nebo (s_1)–(s_2).
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 $T_c = 647{,}2\,\mathrm{K}$ a $p_c = 22{,}1\,\mathrm{MPa}$). 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 $p_N = 101{,}325\,\mathrm{kPa}$. 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 $T_{\mathrm{tr}} = 273{,}16\,\mathrm{K}$, $p_{\mathrm{tr}} = 611{,}66\,\mathrm{Pa}$. 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.

[1] Vzhledem k tomu, že realizace trojného bodu je poměrně snadná a přesně reprodukovatelná, slouží trojné body různých látek jako kalibrační teplotní standardy.

[2] Z 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

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),

$$G_m^{(1)} = G_m^{(2)} \qquad \text{(rovn.)}$$

Toto tvrzení můžeme rozšířit i na jednosložkové systémy o třech fázích; v třífázovém systému za konstantní teploty a tlaku pak bude platit

$$G_m^{(1)} = G_m^{(2)} = G_m^{(3)} \qquad \text{(rovn.)}$$

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 ($\mathrm{d}T$) a tlaku ($\mathrm{d}p$), které vyhovují podmínce

$$\mathrm{d}G_\mathrm{m}^{(1)} = \mathrm{d}G_\mathrm{m}^{(2)} \qquad \text{(rovn.)} \tag{6.8}$$

Protože molární Gibbsova energie čisté látky je pouze funkcí T a p, můžeme podmínku (6.8) přepsat do tvaru

$$\left(\frac{\partial G_\mathrm{m}^{(1)}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G_\mathrm{m}^{(1)}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial G_\mathrm{m}^{(2)}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G_\mathrm{m}^{(2)}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \qquad \text{(rovn.)}$$

S použitím termodynamických vztahů (viz odd. 4.3.3)

$$\left(\frac{\partial G_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p = -S_\mathrm{m} \qquad \left(\frac{\partial G_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T = V_\mathrm{m}$$

dostaneme rovnici

$$-S_\mathrm{m}^{(1)}\mathrm{d}T + V_\mathrm{m}^{(1)}\mathrm{d}p = -S_\mathrm{m}^{(2)}\mathrm{d}T + V_\mathrm{m}^{(2)}\mathrm{d}p \quad \text{(rovn.)}$$

z níž plyne

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{S_\mathrm{m}^{(2)} - S_\mathrm{m}^{(1)}}{V_\mathrm{m}^{(2)} - V_\mathrm{m}^{(1)}} = \frac{\Delta_\text{fáz} S_\mathrm{m}}{\Delta_\text{fáz} V_\mathrm{m}} \tag{6.9}$$

Indexem $_\text{fáz.rovn.}$ chceme zdůraznit, že se jedná o derivaci podél rovnovážné křivky, kde je splněna podmínka rovnováhy[3]. Veličina $\Delta_\text{fáz} S_\mathrm{m}$ představuje změnu entropie a veličina $\Delta_\text{fáz} V_\mathrm{m}$ 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 $\Delta_\text{fáz} S_\mathrm{m}$ nahradit vztahem (4.71)

$$\Delta_\text{fáz} S_\mathrm{m} = \frac{\Delta_\text{fáz} H_\mathrm{m}}{T} \tag{6.10}$$

[3] Používá se také dolní index σ.

kde $\Delta_{\text{fáz}}H_{\text{m}}$ 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

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}}H_{\text{m}}}{T\Delta_{\text{fáz}}V_{\text{m}}} \tag{6.11}$$

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).

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

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{výp}}H_{\text{m}}}{T(V_{\text{m}}^{(\text{g})} - V_{\text{m}}^{(\text{l})})} \tag{6.12}$$

kde $\Delta_{\text{výp}}H_{\text{m}}$ 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:

a) molární objem kapalné fáze je vzhledem k molárnímu objemu parní fáze zanedbatelný ($V_{\text{m}}^{(\text{g})} \gg V_{\text{m}}^{(\text{l})}$), což je splněno při teplotách vzdálených od kritické teploty, tedy při teplotách kolem normální teploty varu nebo pod ní,

b) chování parní fáze je dostatečně přesně popsáno stavovou rovnicí ideálního plynu ($V_{\text{m}}^{(\text{g})} = \boldsymbol{R}T/p$), což je aproximace rovněž zcela přijatelná při teplotách kolem normální teploty varu látky nebo pod ní,

přejde rovnice (6.12) vzhledem k identitě

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} \tag{6.13}$$

do konečného tvaru

$$\frac{\mathrm{d}\ln p^{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\text{výp}} H_{\mathrm{m}}}{\boldsymbol{R} T^2} \tag{6.14}$$

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 $\Delta_{\text{výp}} H_{\mathrm{m}}$ obvykle klesá a při teplotě kritické je nulová).

V užším teplotním intervalu můžeme považovat $\Delta_{\text{výp}} H_{\mathrm{m}}$ za konstantní a po integraci (v tomto nejjednodušším případě) dostaneme

$$\ln p^{\mathrm{s}} = A - \frac{\Delta_{\text{výp}} H_{\mathrm{m}}}{\boldsymbol{R} T} = A - \frac{B}{T}$$

kde A je integrační konstanta. Integrujeme-li rovnici (6.14) v mezích od T_1 do T_2, získáme

$$\ln \frac{p^{\mathrm{s}}(T_2)}{p^{\mathrm{s}}(T_1)} = -\frac{\Delta_{\text{výp}} H_{\mathrm{m}}}{\boldsymbol{R}} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

Pokud předpokládáme, že závislost $\Delta_{\text{výp}} H_{\mathrm{m}}$ na teplotě je lineární,

$$\Delta_{\text{výp}} H_{\mathrm{m}} = b + cT$$

získáme po integraci vztah

$$\ln p^{\mathrm{s}} = A - \frac{b}{\boldsymbol{R} T} + \frac{c}{\boldsymbol{R}} \ln T = A - \frac{B}{T} + C \ln T \tag{6.15}$$

kde $B = b/\boldsymbol{R}$, $C = c/\boldsymbol{R}$.

Ačkoliv rovnice (6.15) vystihuje experimentální data pro tlak nasycených par v širokém intervalu teplot, je v praxi dávána zpravidla přednost semiempirické **Antoineově rovnici**

$$\ln p^{\mathrm{s}} = A - \frac{B}{T + C} \tag{6.16}$$

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 $p^{\mathrm{s}} \in (10\,\mathrm{kPa}, 150\,\mathrm{kPa})$.

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)

$$\Delta_{\mathrm{výp}} H_{\mathrm{m}} = \boldsymbol{R} T^2 \left(\frac{\mathrm{d} \ln p^{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}T} \right)$$

přičemž derivace $\mathrm{d} \ln p^{\mathrm{s}} / \mathrm{d}T$ 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 ebuliometrické metody je měřena teplota varu v tzv. ebuliometru, který je připojen k manostatu (zařízení, které udržuje zvolený tlak). V ebuliometru 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. Ebuliometrická 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 kapalné 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.

$$p_1^{\mathrm{s}} = p_1 = p\,\frac{n_1}{n_{\mathrm{inert}} + n_1}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}\ln p^{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{subl}} H_{\mathrm{m}}}{\boldsymbol{R} T^2} \tag{6.17}$$

kde $\Delta_{\mathrm{subl}} H_{\mathrm{m}} = H_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{g})} - H_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{s})}$ je molární sublimační entalpie. Tato veličina je v trojném bodě svázána s výparnou entalpií vztahem

$$\Delta_{\mathrm{subl}} H_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{tání}} H_{\mathrm{m}} + \Delta_{\mathrm{výp}} H_{\mathrm{m}}$$

kde $\Delta_{\mathrm{tání}} H_{\mathrm{m}} = H_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})} - H_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{s})}$ 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 kapalné fázi

Za rovnováhy pevná látka-kapalina se mění rovnovážný tlak s teplotou podle Clapeyronovy rovnice, kterou můžeme pro tento případ přepsat do tvaru

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{\mathrm{m}}}{T(V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})} - V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{s})})} \tag{6.18}$$

kde $\Delta_{\text{tání}} H_{\mathrm{m}}$ je molární entalpie tání, $V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})}$ a $V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{s})}$ jsou molární objemy rovnovážné kapaliny a pevné látky.

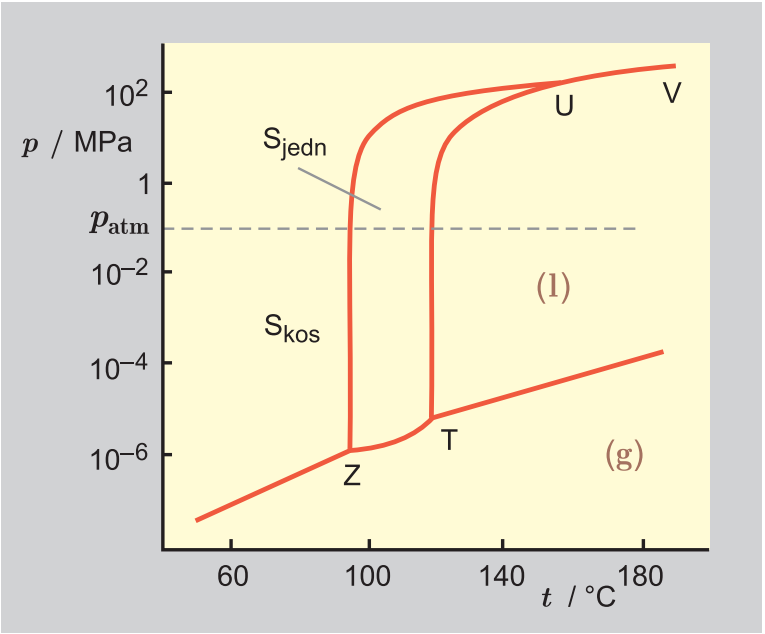
Vzhledem k tomu, že tání je endotermní děj, zůstává čitatel na pravé straně rovnice (6.18) vždy kladný a o tom, zda derivace $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\text{fáz.rovn.}}$ bude kladná nebo záporná, rozhoduje hodnota rozdílu $V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})} - V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{s})}$. U většiny látek je hustota pevné fáze vyšší než hustota kapaliny, tedy $V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})} > V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{s})}$, a zvýšení tlaku vede ke zvýšení teploty tání. Výjimku tvoří např. voda, galium a bismut, jejichž hustota je v kapalné 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 $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}T)_{\text{fáz.rovn.}}$ 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 °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

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{mod}} H_{\mathrm{m}}}{T \Delta_{\text{mod}} V_{\mathrm{m}}} = \frac{H_{\mathrm{m}}^{(\beta)} - H_{\mathrm{m}}^{(\alpha)}}{T(V_{\mathrm{m}}^{(\beta)} - V_{\mathrm{m}}^{(\alpha)})}$$

kde $H_{\mathrm{m}}^{(\alpha)}$, $H_{\mathrm{m}}^{(\beta)}$ jsou molární entalpie a $V_{\mathrm{m}}^{(\alpha)}$, $V_{\mathrm{m}}^{(\beta)}$ molární objemy látky ve fázi α a β.



Obr. 6.4: Fázový diagram síry

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 ($t_Z = 95{,}4\,°C$) až do teploty bodu T, tj. do teploty tání ($t_{NBT} = 119{,}3\,°C$), 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 ($p > 131$ MPa, tj. za velmi vysokých tlaků) je stálou modifikací

síra kosočtverečná. Křivka UV představuje rovnováhu mezi kosočtverečnou a kapalnou sírou za vysokých tlaků.

6.2.9 Vztah mezi $G_\mathrm{m}^\bullet$ 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 $G_\mathrm{m}^\bullet - G_\mathrm{m}^\circ$ 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

$$G_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})}(T, p^\mathrm{s}) = G_\mathrm{m}^{(\mathrm{g})}(T, p^\mathrm{s}) \qquad \text{(rovn.)} \tag{6.19}$$

Z obecného vztahu pro závislost Gibbsovy energie na tlaku

$$\left(\frac{\partial G_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T = V_\mathrm{m} \tag{6.20}$$

plyne pro kapalnou fázi

$$G_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})}(T, p) = G_\mathrm{m}^\bullet = G_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})}(T, p^\mathrm{s}) + \int_{p^\mathrm{s}}^{p} V_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})} \mathrm{d}p \tag{6.21}$$

a pro ideální plynou fázi

$$G_\mathrm{m}^{(\mathrm{g})}(T, p^\mathrm{st}) = G_\mathrm{m}^\circ = G_\mathrm{m}^{(\mathrm{g})}(T, p^\mathrm{s}) + \boldsymbol{R}T \ln \frac{p^\mathrm{st}}{p^\mathrm{s}} \tag{6.22}$$

Uvážíme-li, že molární objem kondenzované fáze je obvykle velmi malý ve srovnání s objemem plynné fáze, je ze vztahu (6.21) zřejmé, že $G_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})}(T, p) \approx G_\mathrm{m}^{(\mathrm{l})}(T, p^\mathrm{s})$. Spojením vztahů (6.21), (6.22) a (6.19) pak dostaneme

$$G_\mathrm{m}^\bullet - G_\mathrm{m}^\circ = \boldsymbol{R}T \ln \frac{p^\mathrm{s}}{p^\mathrm{st}} \tag{6.23}$$

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 rozdílnosti 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

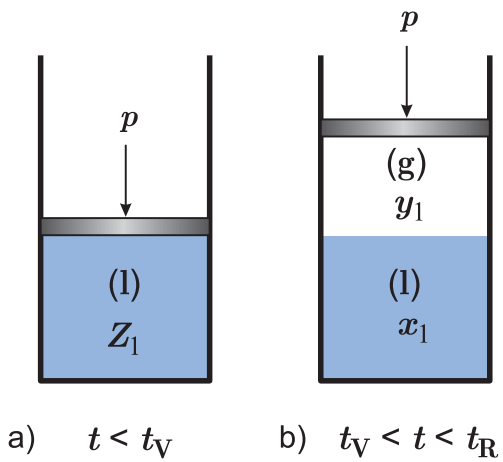
$$v = k - f + 2 = k - 2 + 2 = k$$

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

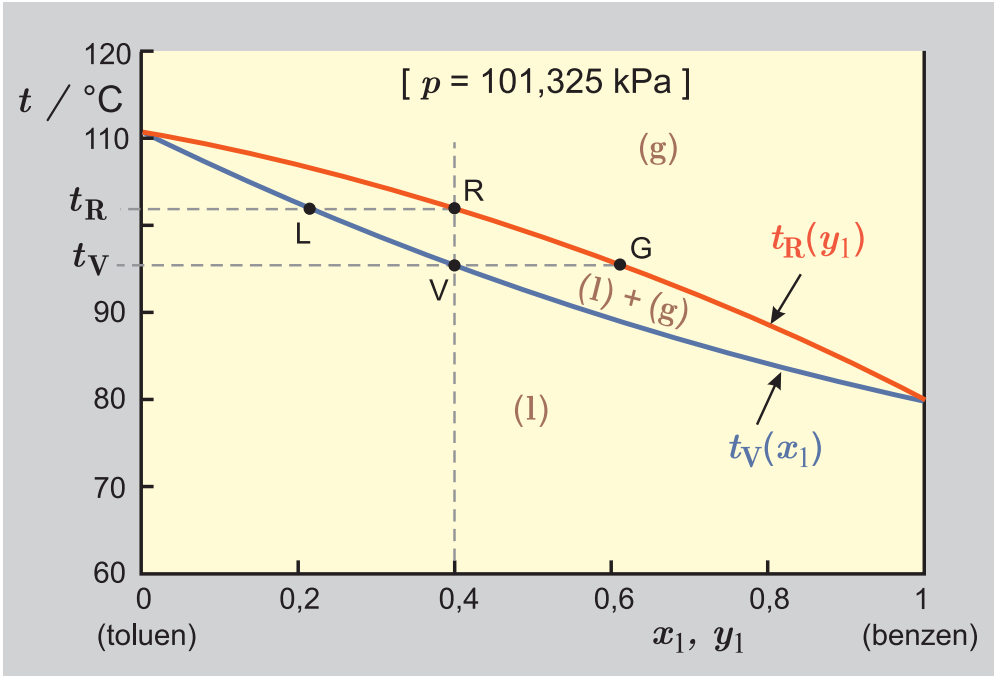


Obr. 6.5: Ke konstrukci t–x_1–y_1 diagramu

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 $t_V = 95{,}30\,°C$) 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 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** $\approx 101{,}6\,°C$), 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.

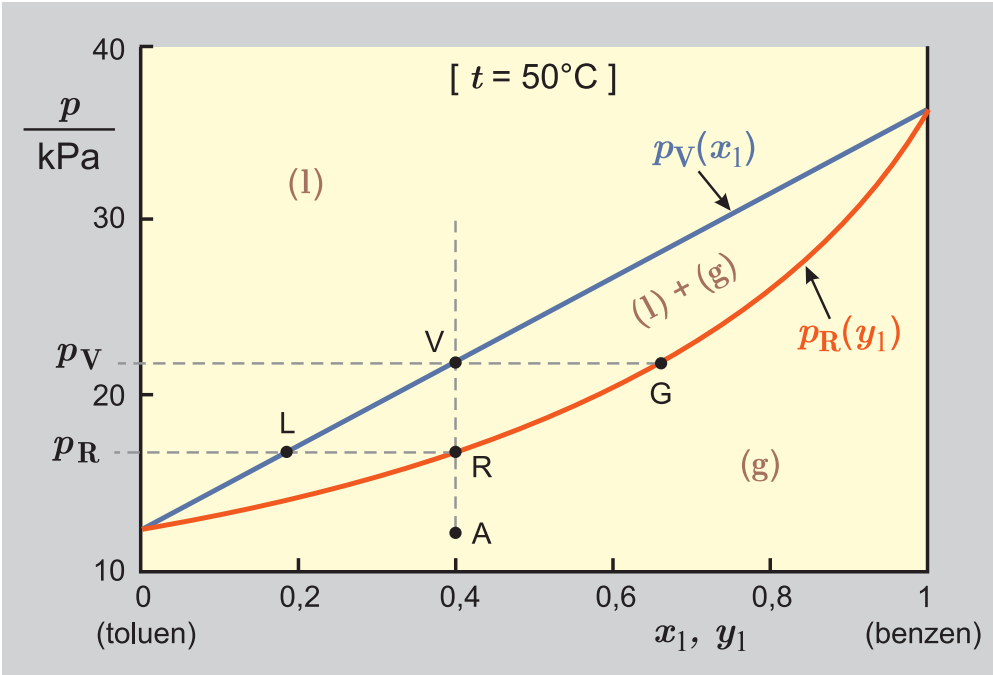
Je zřejmé, že diagram uvedený na obr. 6.6 může být zkonstruován na základě popsaných měření s řadou směsí různého výchozího složení. Krajní body v tomto diagramu odpovídají zároveň teplotám varu čistých látek, které jsou rovny jejich rosným teplotám.



Obr. 6.6: t–x_1–y_1 diagram u systému benzen (1) + toluen (2) za tlaku 101,325 kPa

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.

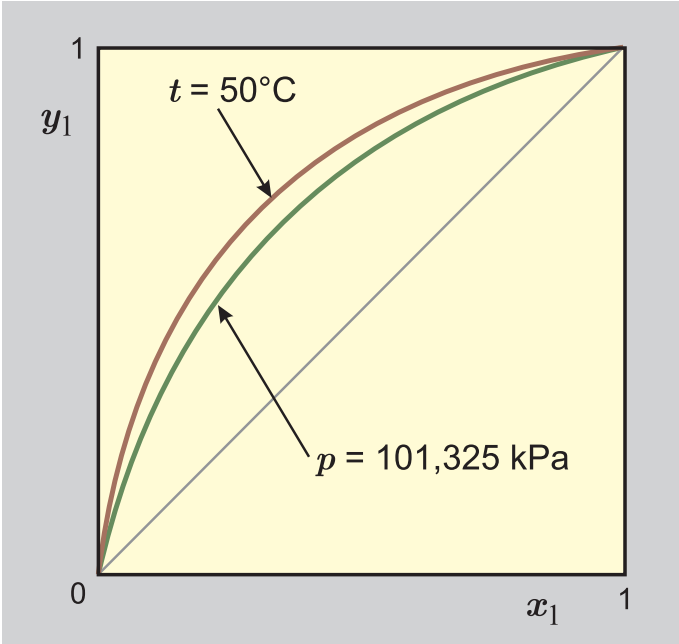
Na zařízení schematicky naznačeném na obr. 6.5 bychom také mohli získat podklady pro p–x_1–y_1 diagram. Při takovém měření udržujeme během všech pokusů konstantní teplotu a měníme tlak působící na píst. Jako příklad uvažujme opět systém benzen (1) + toluen (2), tentokrát při teplotě 50 °C. Je-li tlak 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



Obr. 6.7: p–x_1–y_1 diagram u systému benzen (1) + toluen (2) při teplotě 50 °C

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 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 infinitezimálním 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.

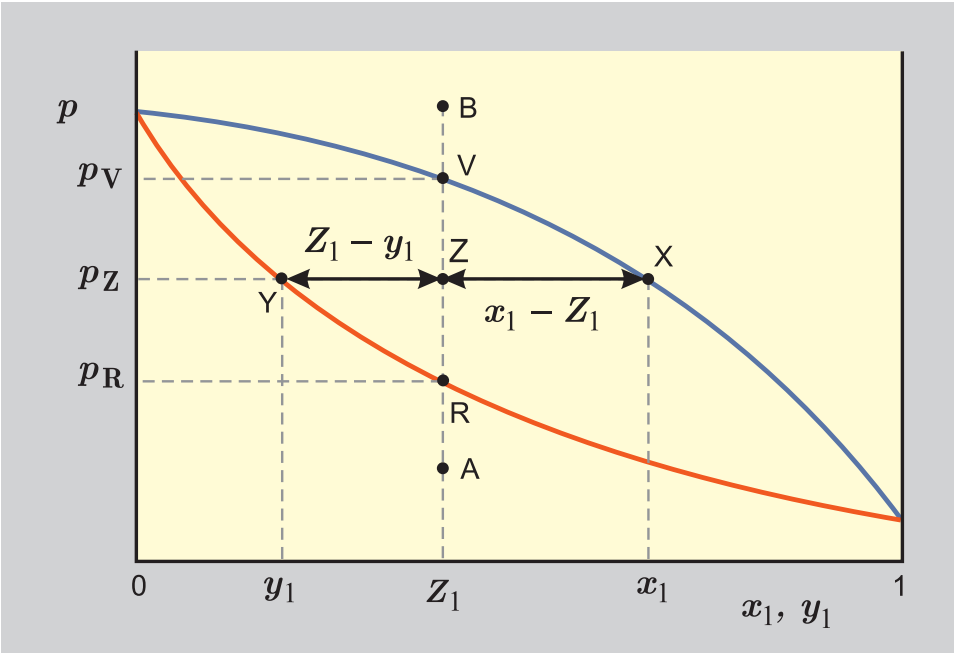
Diagram p–x_1–y_1 je opět rozdělen na tři části. Při tlacích $p > p_V(x_1)$ je směs v kapalné fázi, při $p < p_R(y_1)$ je směs ve fázi parní. Pokud dané směsi přísluší tlak $p_R < p < p_V$, potom jsou v systému dvě fáze, kapalná a parní, a jejich složení je dáno průsečíkem dané izobary s křivkou bodů varu (x_1) a rosných bodů (y_1).



Obr. 6.8: y_1–x_1 diagram systému benzen (1) + toluen (2) za tlaku p = 101,325 kPa a při teplotě 50 °C

Zatím jsme uvažovali vždy přechod systému z kapalné 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 kapalné fáze, která má složení reprezentované bodem L. Dalším zvyšováním tlaku se snižuje množství parní fáze a zvyšuje množství fáze kapalné 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 ($x_1^{\mathrm{A}} = y_1^{\mathrm{A}}$).

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



Obr. 6.9: Ilustrace pákového pravidla

fáze (y_1) a na osu vodorovnou složení kapalné 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.

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

$$n = n^{(g)} + n^{(l)} \tag{6.24}$$

$$n_1 = n_1^{(g)} + n_1^{(l)} \tag{6.25}$$

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

$$Z_1 n = y_1 n^{(g)} + x_1 n^{(l)} \tag{6.26}$$

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**

$$n^{(l)} = n\frac{Z_1 - y_1}{x_1 - y_1} \qquad n^{(g)} = n\frac{x_1 - Z_1}{x_1 - y_1} \tag{6.27}$$

či

$$\frac{n^{(l)}}{n^{(g)}} = \frac{Z_1 - y_1}{x_1 - Z_1} \tag{6.28}$$

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 přímku 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 přímky. 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

$$\begin{aligned} V &= n^{(\mathrm{g})}V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{g})} + n^{(\mathrm{l})}V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})} \\ H &= n^{(\mathrm{g})}H_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{g})} + n^{(\mathrm{l})}H_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{l})} \end{aligned}$$

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

$$\mu_i^{(\mathrm{g})} = \mu_i^{(\mathrm{l})} \qquad i = 1, 2, \ldots, k \tag{6.29}$$

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 nepříliš 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

$$G_{\mathrm{m}i}^{\circ} + \boldsymbol{R}T \ln \frac{p_i}{p^{\mathrm{st}}} = G_{\mathrm{m}i}^{\bullet} + \boldsymbol{R}T \ln(\gamma_i x_i) \qquad i = 1, 2, \ldots, k$$

kde $p_i = y_i p$ je parciální tlak složky i v plynné fázi, γ_i je její aktivitní koeficient ve fázi kapalné a $G_{\mathrm{m}i}^{\circ}$ a $G_{\mathrm{m}i}^{\bullet}$ 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 $G_{\mathrm{m}i}^{\bullet} - G_{\mathrm{m}i}^{\circ} = \boldsymbol{R}T \ln(p_i^{\mathrm{s}}/p^{\mathrm{st}})$, kterou jsme též již dříve odvodili (6.23), a následně upravit rovnovážnou podmínku odlogaritmováním do jednoduchého prakticky použitelného tvaru

$$\boxed{p y_i = x_i \gamma_i p_i^{\mathrm{s}} \qquad i = 1, 2, \ldots, k} \tag{6.30}$$

Ve směsích, které se v plynné i kapalné ($\gamma_i = 1$) fázi chovají ideálně, přechází vztah (6.30) na

$$\boxed{p y_i = p_i = x_i p_i^{\mathrm{s}} \qquad i = 1, 2, \ldots, k} \tag{6.31}$$

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 býti 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 kapalné 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 $p = p_\mathrm{V}$, při kterém začne směs při dané teplotě vřít, je podle Raoultova zákona

$$p = p_\mathrm{V} = \sum_{i=1}^{k} p_i = \sum_{i=1}^{k} x_i p_i^\mathrm{s} \tag{6.32}$$

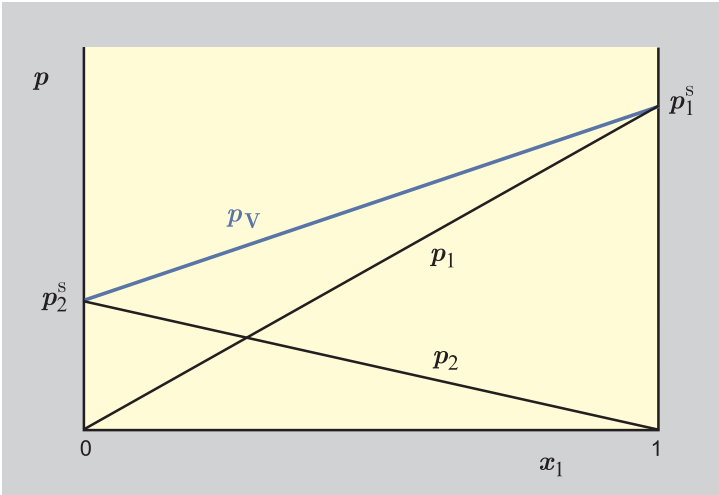
Pro binární systém ($k = 2$) je závislost tlaku $p = x_1 p_1^\mathrm{s} + x_2 p_2^\mathrm{s}$ a parciálních tlaků $p_1 = x_1 p_1^\mathrm{s}$ a $p_2 = x_2 p_2^\mathrm{s}$ na složení kapalné fáze za konstantní teploty znázorněna na obr. 6.10. Jak vyplývá ze vztahů (6.31) a (6.32), je tato závislost lineární.

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

$$\frac{p y_1}{p_1^\mathrm{s}} = x_1 \qquad \frac{p y_2}{p_2^\mathrm{s}} = x_2$$

Sečteme-li obě rovnice a přihlédneme-li k podmínce, že součet molárních zlomků v kapalné fázi je jednotkový, dostaneme po malé úpravě

$$p = p_\mathrm{R} = \frac{1}{y_1/p_1^\mathrm{s} + y_2/p_2^\mathrm{s}} \tag{6.33}$$



Obr. 6.10: Závislost celkového tlaku p_V a parciálních tlaků p_i na složení kapalné fáze u ideálního binárního systému za konstantní teploty

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.

Z rovnic (6.31) a (6.32) můžeme rovněž získat vztah

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^s}{p} = \frac{x_1 p_1^s}{x_1 p_1^s + x_2 p_2^s} \tag{6.34}$$

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 $(= T_{\mathrm{NBV}})$, při které je splněna rovnice

$$p = 101{,}325\,\mathrm{kPa} = x_1 p_1^{\mathrm{s}}(T) + (1 - x_1) p_2^{\mathrm{s}}(T) \tag{6.35}$$

Vzhledem k tomu, že závislost tlaku nasycených par složek na teplotě není „jednoduchou“ funkcí teploty[4], 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 jedničky. Při popisu rovnováhy kapalina–pára u neideálních kapalných směsí je proto třeba vycházet z rovnovážných rovnic ve tvaru (6.30), tj.

$$p y_i = x_i \gamma_i p_i^{\mathrm{s}} \qquad i = 1, 2, \ldots, k \tag{6.36}$$

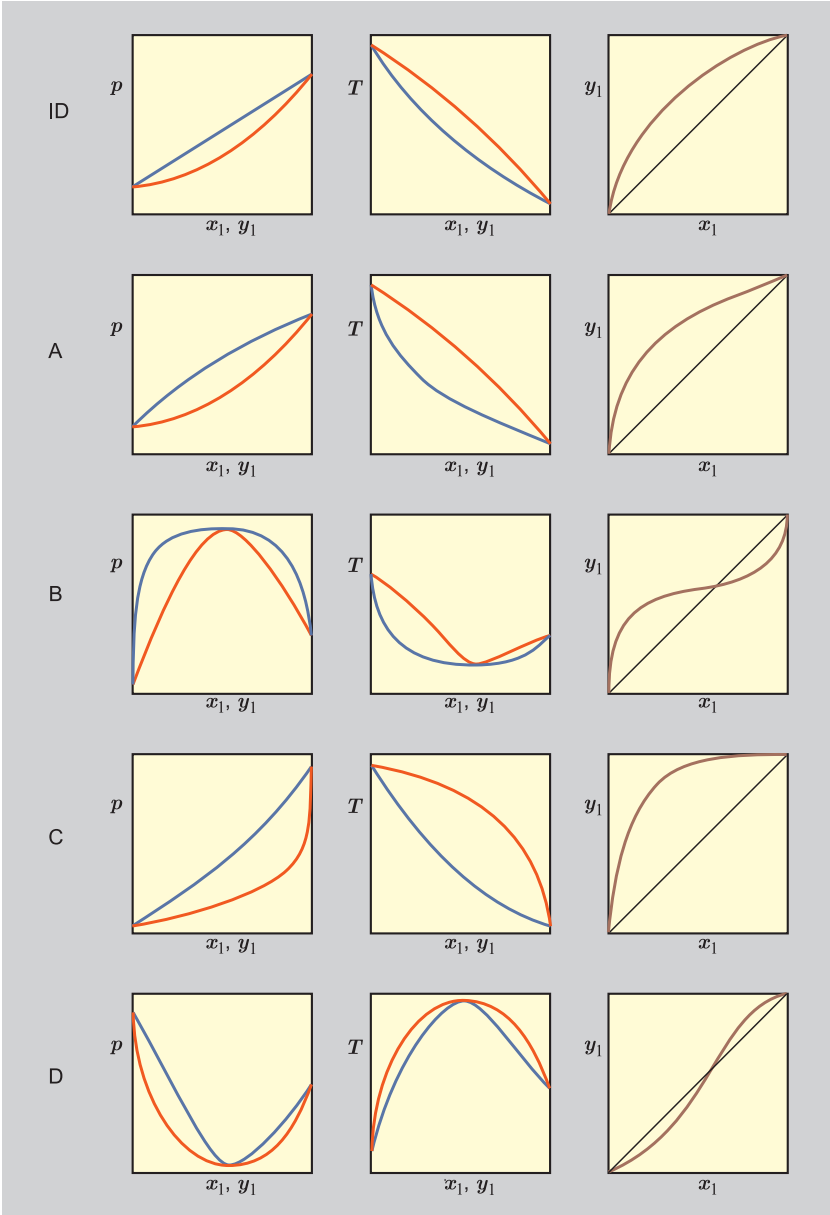
Známe-li hodnoty aktivitních koeficientů (jsou funkcí složení kapalné fáze a teploty), lze na základě rovnic (6.36) řešit různé úlohy výpočtu rovnováhy kapalina–pára reálných systémů. Na druhé straně představují rovnice (6.36) základní vztahy pro stanovení aktivitních koeficientů z experimentálních údajů 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) neideality v kapalné 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. Povšimněte 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 neideality – systém s kladnými odchylkami od Raoultova

[4] Např. podle Antoineovy rovnice (6.16) je $p_i^{\mathrm{s}}(T) = \exp[A_i - B_i/(T + C_i)]$.



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).

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial y_1}\right)_T = 0 \qquad \text{resp.} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial y_1}\right)_p = 0$$

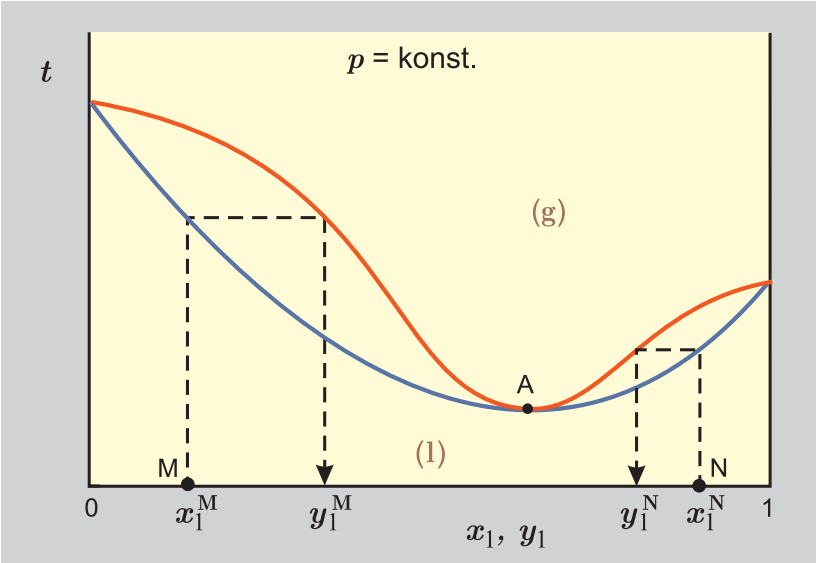
$$x_1 \;=\; y_1$$

Tento extrém se označuje jako **azeotropický bod**. Složení obou rovnovážných fází, parní a kapalné, 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 ($t_{\mathrm{NBV}} = 78{,}0\,^\circ\mathrm{C}$) 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 reprezentovaném bodem A a složením kapalné 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 kapalné fáze. Budou-li se body M a N přibližovat, budou se blížit i složení parních fází. 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).



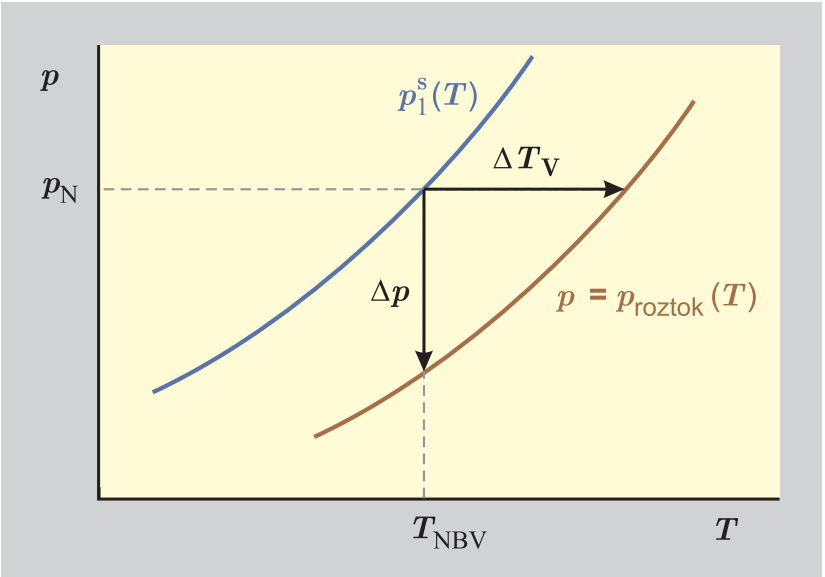
Obr. 6.12: Azeotropický systém s minimem bodu varu

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 přídavkem 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.

6.3.6.1 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



Obr. 6.13: Závislost tlaku nasycených par čistého rozpouštědla a roztoku rozpouštědla s netěkavou látkou na teplotě

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

$$\Delta p = p_1^s - p_1 = p_1^s(1 - x_1) = p_1^s x_2$$

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

$$\Delta p = p_1^s \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2} \tag{6.37}$$

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

$$\Delta p = p_1^{\mathrm{s}} \frac{M_1 m_2}{M_2 m_1}$$

respektive

$$M_2 = M_1 \frac{m_2}{m_1} \frac{p_1^{\mathrm{s}}}{\Delta p}$$

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.

6.3.6.2 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.

Na této skutečnosti se zakládá stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky měřením rozdílu v teplotách varu rozpouštědla a příslušného roztoku za standardního tlaku

$$\Delta T_{\mathrm{V}} = T_{\mathrm{V,\,roztok}} - T_{\mathrm{V,\,rozpouštědlo}} = T - T_{\mathrm{NBV,1}}$$

Lze odvodit, že mezi zvýšením bodu varu ΔT_{V} a molární hmotností rozpuštěné látky platí vztah

$$\Delta T_{\mathrm{V}} = K_{\mathrm{E}}\, \underline{m}_2 = K_{\mathrm{E}} \frac{m_2}{M_2 m_1} \tag{6.38}$$

kde m_1 a m_2 jsou hmotnosti rozpouštědla a rozpuštěné látky, M_2 je molární hmotnost rozpuštěné látky, K_{E} je tzv. **ebulioskopická konstanta** rozpouštědla a $\underline{m}_2$ je molalita rozpuštěné látky. Z uvedené rovnice plyne, že ebulioskopická konstanta číselně odpovídá zvýšení teploty varu u roztoku o $\underline{m}_2 = 1$ mol/kg. Konstanta K_{E} je určena vlastnostmi daného (čistého) rozpouštědla a stanovuje se buď výpočtem podle vztahu

$$K_{\mathrm{E}} = \frac{\boldsymbol{R} T_{\mathrm{NBV,1}}^2 M_1}{\Delta_{\mathrm{výp}} H_{\mathrm{m1}}} \tag{6.39}$$

Tabulka 6.2: Hodnoty normální teploty varu (°C), ebulioskopické konstanty ($\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$), normální teploty tání (°C) a kryoskopické konstanty ($\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}}$)

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

nebo experimentálně. Pro několik látek jsou konstanty K_{E} uvedeny v tab. 6.2.

Vlastní provedení ebuliometrického stanovení molární hmotnosti je velmi jednoduché a spočívá v určení teploty varu rozpouštědla a roztoku v ebuliometru. 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 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))

$$p_1 = py_1 = x_1 p_1^{\mathrm{s}}$$

kde x_1 a y_1 jsou molární zlomky rozpouštědla v kapalné a parní fázi. Pro limitní případ velmi malé rozpustnosti plynu platí $x_1 \to 1$ 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^∞

$$p_2 = py_2 = x_2 \gamma_2^\infty p_2^{\mathrm{s}} \tag{6.40}$$

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

[5] V 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 H_2O + CO_2 uvažujeme o rozpustnosti CO_2 při 20 °C za tlaku 100 kPa, přičemž jeho tlak nasycených par je 5727 kPa).

(6.40) následujícím způsobem[6]

$$p_2 = py_2 = x_2 K_{\mathrm{H}} \tag{6.41}$$

kde veličina

$$K_{\mathrm{H}} = \lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{p_2}{x_2} \right)_{T,p}$$

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 $K_{\mathrm{H}} = \gamma_2^{\infty} p_2^{\mathrm{s}}$; 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.

V praxi se někdy Henryho zákon zapisuje také ve tvaru

$$p_2 = K_{\mathrm{H}_c}\, c_2 \qquad p_2 = K_{\mathrm{H}_{\underline{m}}}\, \underline{m}_2$$

V tomto případě Henryho konstanty K_{H_c} a $K_{\mathrm{H}_{\underline{m}}}$ 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] Nový zápis odpovídá nahrazení standardního stavu *čistá složka za teploty a tlaku systému* (°) pro rozpuštěný plyn standardním stavem složky při nekonečném zředění ($^{[x]}$, viz odd. 5.4.3).

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).

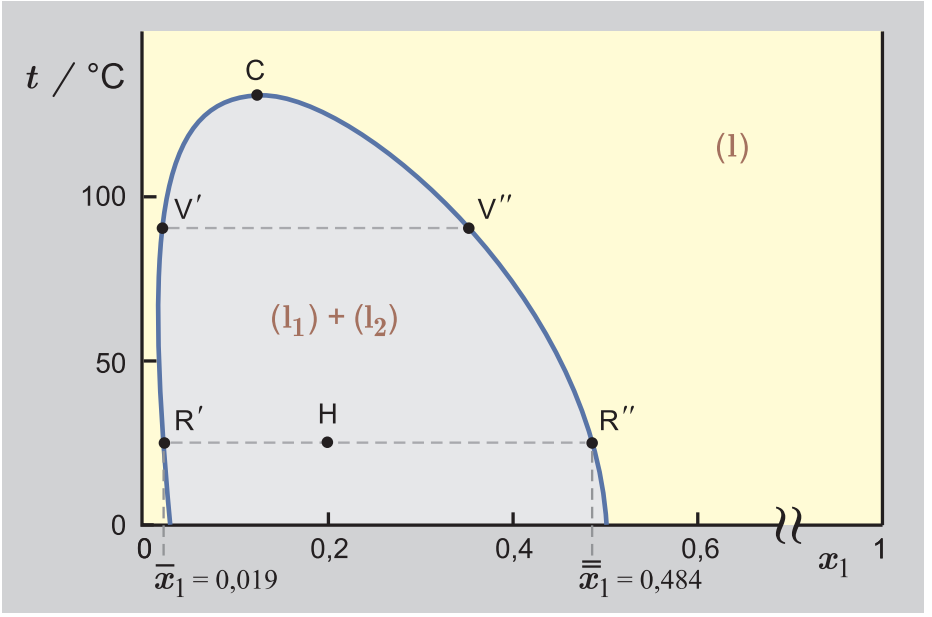
Je-li v systému přítomna další plynná složka, pak pokud je splněno, že rozpustnost obou plynů je malá a parní fáze se chová prakticky ideálně, se plynné složky vzájemně neovlivňují a jejich rozpustnosti jsou nezávislé. Henryho zákon (6.41) můžeme potom zobecnit na

$$p_i = K_{\mathrm{H}i}\, x_i$$

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).

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.



Obr. 6.14: Oblast omezené mísitelnosti u systému 1-butanol (1) + voda (2). C je horní kritický rozpouštěcí bod

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 kapalné 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.

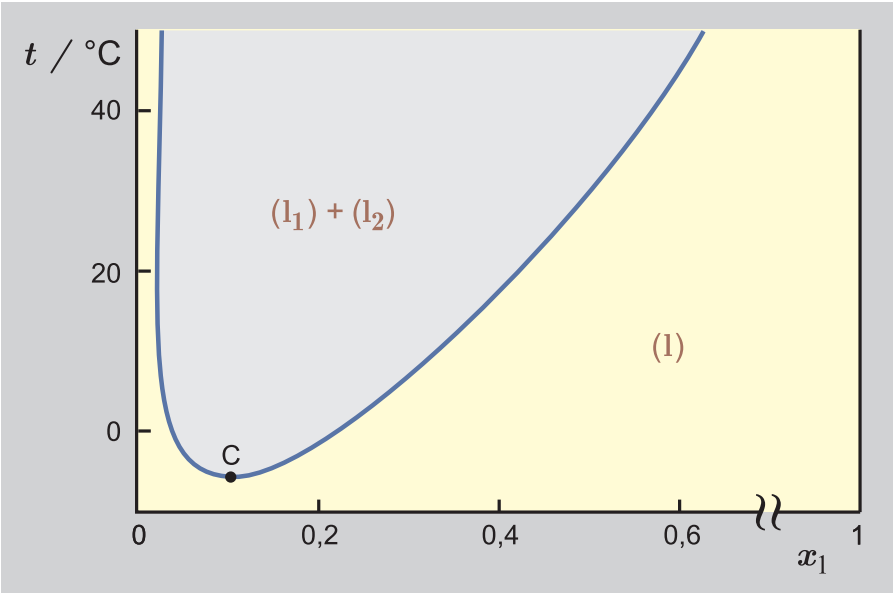
Smísíme-li 0,01 mol 1-butanolu a 0,99 mol vody při 25 °C za normálního tlaku, vznikne homogenní směs. Budeme-li postupně zvyšovat relativní množství 1-butanolu, zjistíme, že u směsí, které obsahují více než 1,9 mol. % 1-butanolu, se tvoří druhá kapalná fáze, u níž analýzou zjistíme 48,4 mol. % 1-butanolu. 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 butanolové) fáze v tomto heterogenním systému se určí podle pákového pravidla (6.27) a bude v našem případě rovno

$$\bar{n} = n\,\frac{\bar{\bar{x}}_1 - N_1}{\bar{\bar{x}}_1 - \bar{x}_1} = 1\,\frac{0{,}484 - 0{,}20}{0{,}484 - 0{,}019} = 0{,}6107\,\mathrm{mol}$$

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 butanolové fázi) s teplotou značně roste. Např. při teplotě 92,5 °C[7] 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 $t = t_\mathrm{C} = 124{,}9\,°\mathrm{C}$ se stanou totožnými, $\bar{x}_1 = \bar{\bar{x}}_1 = x_{1\mathrm{C}} = 0{,}109$. Bod C, který 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.

[7] Tato teplota odpovídá normálnímu bodu varu. Složení koexistujících fází uvedených na obr. 6.14 pro $t > 92{,}5\,°\mathrm{C}$ byla získána měřením za vyššího tlaku.

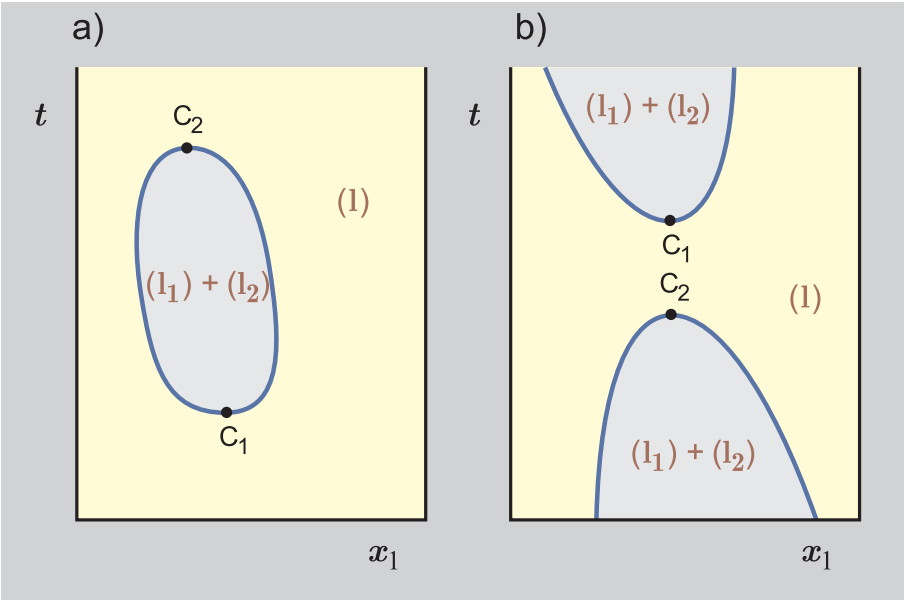


Obr. 6.15: Oblast omezené mísitelnosti u systému dipropylamin (1) + voda (2). C je dolní kritický rozpouštěcí bod

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 °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 sírou 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



Obr. 6.16: Méně obvyklé heterogenní systémy. C_1 je dolní kritický rozpouštěcí bod, C_2 je horní kritický rozpouštěcí bod

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 kapalné fáze o složení $\bar{x}_1$ a $\bar{\bar{x}}_1$ při teplotě T a tlaku p. Podle intenzivního kritéria rovnováhy (6.4), platí pro každou z obou složek v systému rovnost jejích chemických potenciálů v rovnovážných fázích

$$\bar{\mu}_i = \bar{\bar{\mu}}_i \qquad i = 1, 2 \tag{6.42}$$

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			$t/\,^\circ\mathrm{C}$	$\bar{x}_2$	$\bar{\bar{x}}_1$
voda (1)	+	1-butanol (2)	25	0,0192	0,516
	+	diethylether (2)	0	0,0308	0,0398
			25	0,0155	0,0522
			50	0,010	0,0602
	+	ethylacetát (2)	25	0,0160	0,138
	+	benzen (2)	25	$4{,}05\cdot10^{-4}$	$3{,}00\cdot10^{-3}$
			100	$9{,}49\cdot10^{-4}$	$2{,}08\cdot10^{-2}$
	+	hexan (2)	0	$3{,}33\cdot10^{-6}$	$1{,}38\cdot10^{-4}$
			25	$2{,}42\cdot10^{-6}$	$4{,}40\cdot10^{-4}$
			100	$6{,}41\cdot10^{-6}$	$7{,}21\cdot10^{-3}$
CH_3OH (1)	+	hexan (2)	25	0,202	0,210
	+	heptan (2)	25	0,104	0,137

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

$$\mu_i^\bullet + \boldsymbol{R}T\ln\bar{a}_i = \mu_i^\bullet + \boldsymbol{R}T\ln\bar{\bar{a}}_i \qquad i = 1,2$$

a tedy rovnost aktivit složky i v rovnovážných fázích

$$\bar{a}_i = \bar{\bar{a}}_i \qquad i = 1,2 \tag{6.43}$$

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

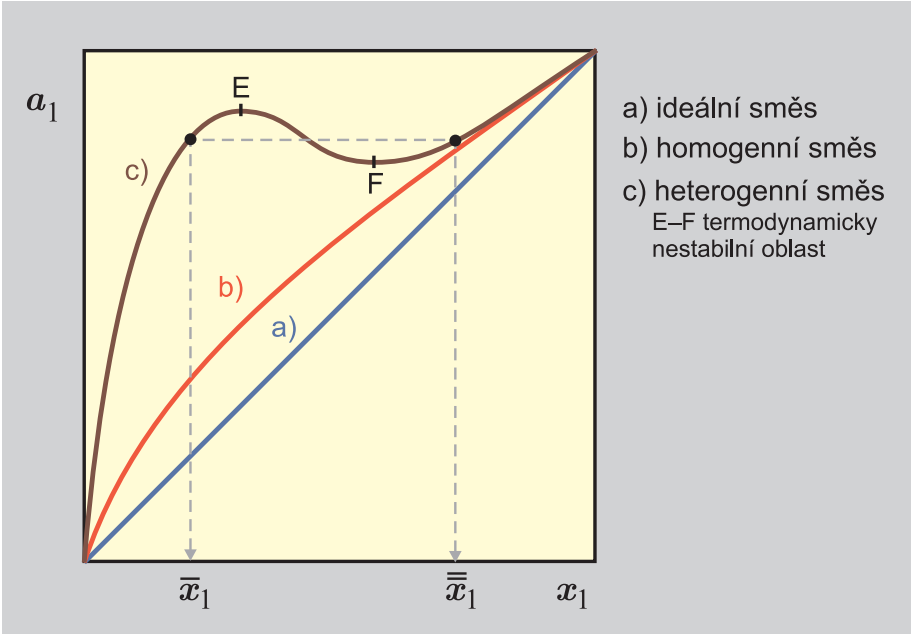
$$\bar{x}_1\bar{\gamma}_1 = \bar{\bar{x}}_1\bar{\bar{\gamma}}_1 \tag{6.44}$$
$$\bar{x}_2\bar{\gamma}_2 = \bar{\bar{x}}_2\bar{\bar{\gamma}}_2 \tag{6.45}$$

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 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 kapalné 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 kapalné 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 VBR_1 – je směs homogenní a kapalná. V oblasti (l_1) – vpravo od křivky NDU_1 – 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 kapalné fáze. Složení fáze bohatší na složku 2 (l_2) se mění s teplotou podél křivky R_1B a fáze bohatší na složku 1 (l_1) podél křivky U_1D. Oblasti (l_2) + (g) a (g) + (l_1) odpovídají rovnováze 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.

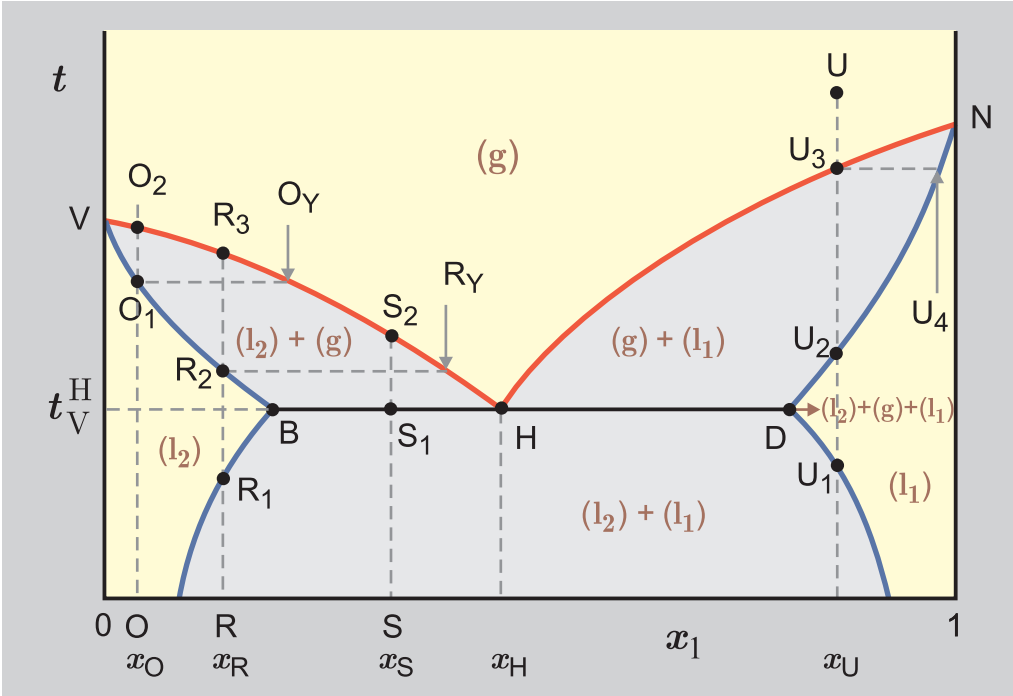


Obr. 6.17: Závislost aktivity a_1 na x_1

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.



Obr. 6.18: Systém s heterogenním azeotropem za konstantního tlaku

U směsi S jsou v systému za nižších teplot rovněž dvě kapalné fáze, které při zvyšování teploty mění svá 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 $t_{\mathrm{V}}^{\mathrm{H}}$. 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 $t_{\mathrm{V}}^{\mathrm{H}}$ budou v systému obě kapalné fáze, podobně jako při zahřívání směsi S, pouze jejich relativní množství bude jiné. Aby se teplota zvýšila nad $t_{\mathrm{V}}^{\mathrm{H}}$, musí opět alespoň jedna z kapalných fází vymizet. Vzhledem k tomu, že globální složení systému je totožné se složením parní fáze, vymizí obě kapalné fáze najednou a to při teplotě $t_{\mathrm{V}}^{\mathrm{H}}$. 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 kapalné 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 $\mathrm{R}_1\mathrm{B}$, 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 $t_{\mathrm{V}}^{\mathrm{H}}$ pro $x_1 \in (x_1^{\mathrm{B}}, x_1^{\mathrm{D}})$, 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 $t_{\mathrm{V}}^{\mathrm{H}}$, 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

$$p_1 \;=\; \bar{\gamma}_1\,\bar{x}_1 p_1^{\mathrm{s}} \;=\; \bar{\bar{\gamma}}_1\,\bar{\bar{x}}_1 p_1^{\mathrm{s}}$$

$$p_2 = \bar{\gamma}_2 \, \bar{x}_2 p_2^{\mathrm{s}} = \bar{\bar{\gamma}}_2 \, \bar{\bar{x}}_2 p_2^{\mathrm{s}}$$

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 $p_1 \approx p_1^{\mathrm{s}}$. Druhá kapalná fáze naopak obsahuje ve značném přebytku složku 2, takže $\bar{\bar{x}}_2 \approx 1$ a $\bar{\bar{\gamma}}_2 \approx 1$, a tedy $p_2 \approx p_2^{\mathrm{s}}$. 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

$$p = p_1^{\mathrm{s}} + p_2^{\mathrm{s}} \tag{6.46}$$

Složení parní fáze bude dáno vztahem

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{p_1^{\mathrm{s}}}{p_1^{\mathrm{s}} + p_2^{\mathrm{s}}} \tag{6.47}$$

6.5.4.1 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)

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{p_1^{\mathrm{s}}}{p_2^{\mathrm{s}}}$$

obvykle přijatelný, protože organická látka má obvykle několikanásobně vyšší molární hmotnost než voda.

6.5.5 Ternární systémy – trojúhelníkové diagramy

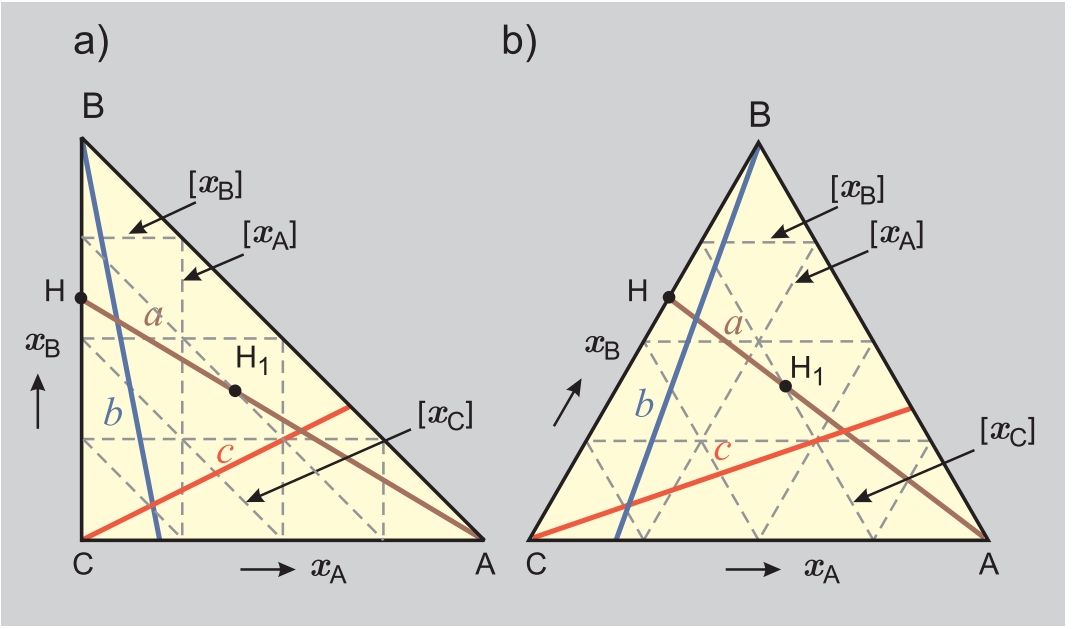
Největší uplatnění nacházejí data o rovnováze kapalina–kapalina při posuzování a vyhodnocování extrakce určité látky ze směsi pomocí vhodného rozpouštědla. Použití a princip extrakce si ukážeme na následujícím příkladu. Odpadní vody z některých chemických provozů obsahují škodlivé látky, např. fenol, 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

$$x_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}} + x_{\mathrm{C}} = 1 \tag{6.48}$$

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).

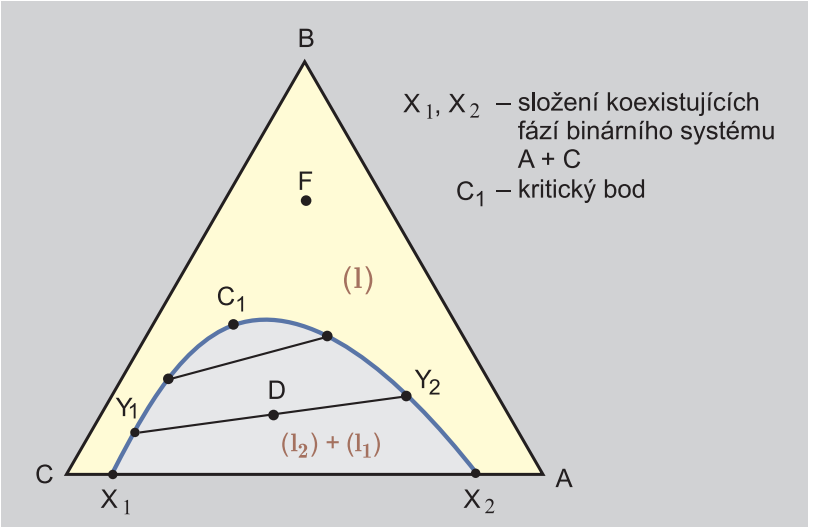
Vrcholy tohoto koncentračního trojúhelníka odpovídají čistým látkám a strany trojúhelníka jednotlivým binárním podsystémům. Základna odpovídá binárnímu systému A + C ($x_{\mathrm{B}} = 0$), výška systému B + C ($x_{\mathrm{A}} = 0$) a přepona systému A + B ($x_{\mathrm{C}} = 0$). Body uvnitř trojúhelníka 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}.



Obr. 6.19: Zobrazení složení v ternárním systému: a) v pravoúhlém, b) v rovnostranném koncentračním trojúhelníku

Všimněme si nyní přímky c, která prochází počátkem čili čistou složkou C. Pro tuto přímku platí $\Delta x_B/\Delta x_A = x_B/x_A = n_B/n_A =$ 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 $x_A = 1$.

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 sys-



Obr. 6.20: Heterogenní ternární systém s jedním heterogenním binárním subsystémem

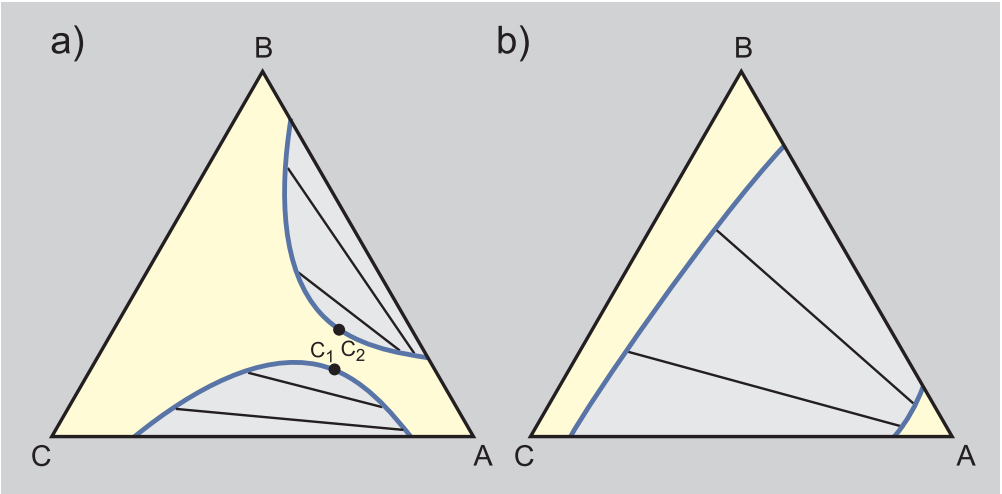
tému B + C obsahujícímu 60 % B. Postup od bodu H k čisté složce A podél úsečky a můžeme realizovat tak, že ke směsi B + C, která obsahuje 60 % B a 40 % C, budeme přidávat složku A. Chceme-li dosáhnout bodu H_1, můžeme potřebné množství složky A určit podle pákového pravidla

$$n_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{BC}} \frac{x_i^{\mathrm{H}_1} - x_i^{\mathrm{H}}}{x_i^{\mathrm{A}} - x_i^{\mathrm{H}_1}} \qquad i = 1 \text{ nebo } 2 \text{ nebo } 3 \tag{6.49}$$

kde n_{BC} udává látkové množství směsi B + C odpovídající bodu H, n_{A} látkové množství čisté složky A a $(x_i)_{\mathrm{H}_1}$ 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



Obr. 6.21: Nejčastější případy heterogenních ternárních systémů se dvěma heterogenními binárními subsystémy

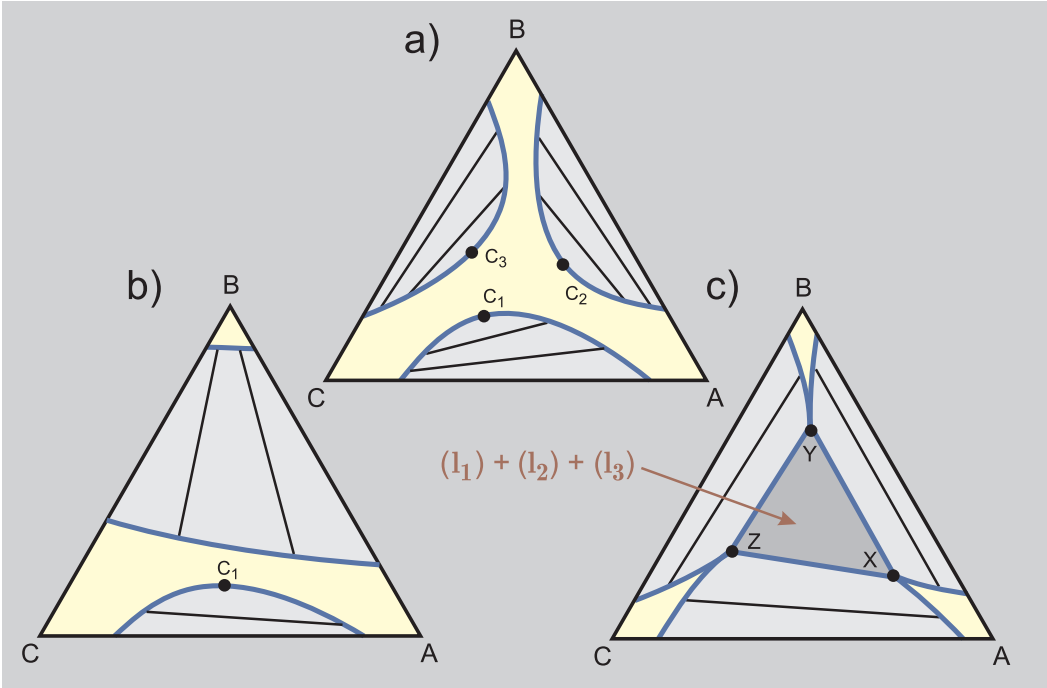
F, získali bychom po smíchání homogenní jednofázovou směs. V případě bodu D bychom po důkladném promíchání obdrželi dvě fáze (vrstvy), jejichž složení leží na binodální křivce a jsou dána body Y_1 a Y_2. Podle pákového pravidla (6.49) můžeme určit i relativní množství fází, tj.

$$\frac{\bar{\bar{n}}}{\bar{n}} = \frac{x_i^{\mathrm{D}} - x_i^{\mathrm{Y_1}}}{x_i^{\mathrm{Y_2}} - x_i^{\mathrm{D}}}$$

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 kapalné 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. Vyka-



Obr. 6.22: Heterogenní ternární systém se třemi heterogenními binárními subsystémy, C_1, C_2, C_3: kritické body, XYZ: vrcholy třífázové oblasti

zují-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 dvoufázové oblasti, které ve vnitřním trojúhelníku XYZ tvoří třífázovou oblast. V ní se příslušná směs rozpadne na tři kapalné 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), dvoufázový 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

$$\bar{x}_\mathrm{A} \approx 0 \qquad \bar{x}_\mathrm{B} \to 0 \qquad \bar{x}_\mathrm{C} \approx 1$$

a analogicky pro druhou rovnovážnou fázi (odpovídající téměř čisté složce A)

$$\bar{\bar{x}}_\mathrm{A} \approx 1 \qquad \bar{\bar{x}}_\mathrm{B} \to 0 \qquad \bar{\bar{x}}_\mathrm{C} \approx 0$$

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)).

$$\bar{a}_\mathrm{B} = \bar{x}_\mathrm{B}\bar{\gamma}_\mathrm{B} = \bar{\bar{a}}_\mathrm{B} = \bar{\bar{x}}_\mathrm{B}\bar{\bar{\gamma}}_\mathrm{B}$$

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

$$\frac{\bar{\bar{x}}_\mathrm{B}}{\bar{x}_\mathrm{B}} = \frac{\bar{\gamma}_\mathrm{B}}{\bar{\bar{\gamma}}_\mathrm{B}} \approx \frac{\bar{\gamma}_\mathrm{B}^{\infty}}{\bar{\bar{\gamma}}_\mathrm{B}^{\infty}} = K_{\mathrm{N}x} = \mathrm{konst}$$

Tento vztah je v literatuře označován jako **Nernstův rozdělovací zákon**. Pro technické výpočty se formuluje často prostřednictvím látkových koncentrací

$$K_{\mathrm{N}c} = \frac{\bar{\bar{c}}_\mathrm{B}}{\bar{c}_\mathrm{B}}$$

kde $\bar{\bar{c}}_\mathrm{B}$ a $\bar{c}_\mathrm{B}$ 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

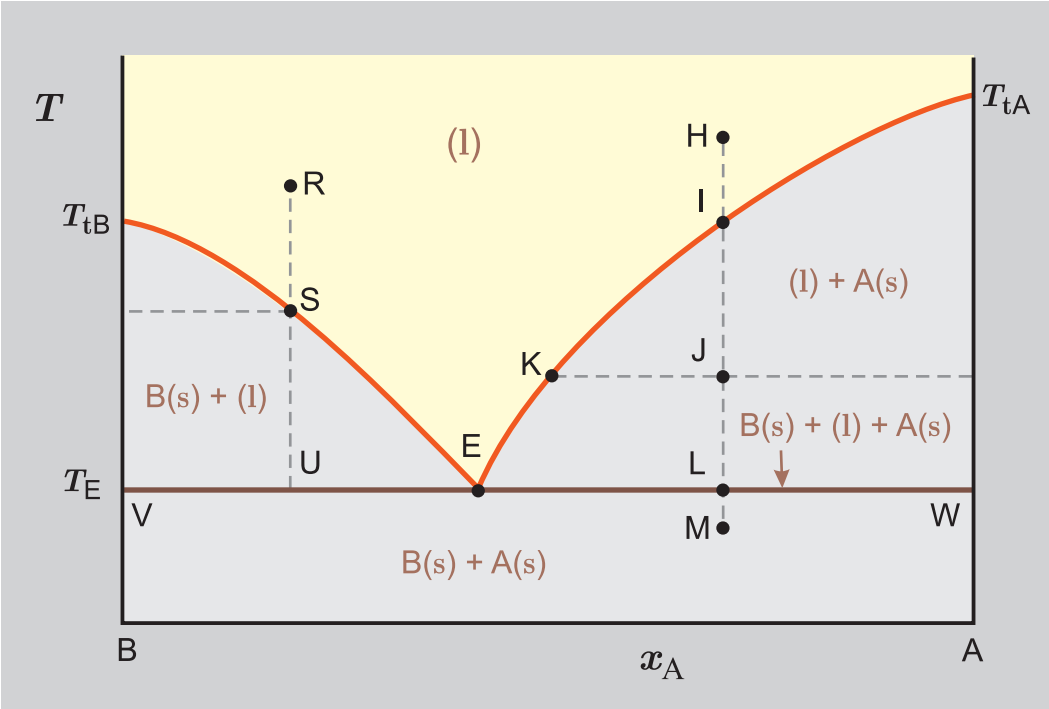
$$v = k - f + 2 - C = k - f + 2 - 1 = k - f + 1 \tag{6.50}$$

6.6.1 Systém, jehož složky se neomezeně mísí v kapalné 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 $T_{\mathrm{tB}}ET_{\mathrm{tA}}$ – 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 kapalné fáze je vždy dáno průsečíkem izotermy s příslušnou větví křivky liquidu. Pod teplotou

[8] V dále uvedených diagramech budeme používat tohoto označení (místo delšího $T_{\mathrm{NBT,B}}$ resp. $T_{\mathrm{NBT,A}}$).



Obr. 6.23: Fázový diagram (s)+(l) u látek mísitelných v kapalné a nemísitelných v tuhé fázi

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 kapalné fáze nasycené látkou A vylučovat první krystaly tuhé čisté látky A, neboť se systém dostal do heterogenní oblasti tvořené tuhou čistou látkou A a kapalnou 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.

Kdybychom ochlazovali homogenní směs danou bodem R, pak při dosažení teploty T_S se začnou rovněž vylučovat tuhé krystaly, tvořené tentokrát čistou složku 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 **eutektický[9] 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.

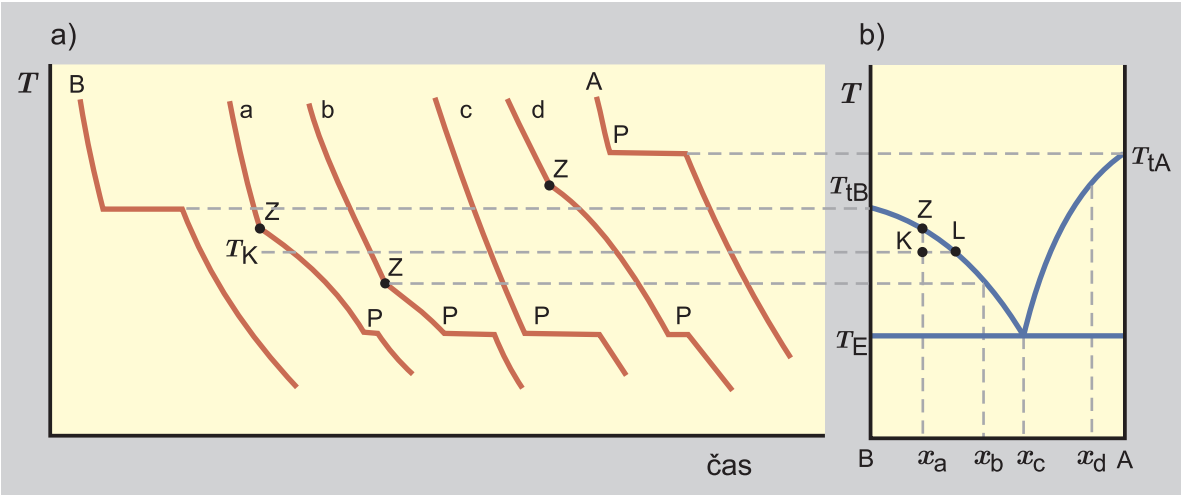
Vraťme se nyní k ochlazování směsi určené bodem H. Těsně před dosažením eutektické teploty T_E jsou v systému krystaly čisté látky A (jejich relativní množství je úměrné úsečce LE), které je možné principiálně oddělit a tak získat čistou složku A. Při dalším ochlazování vzniká z eutektické směsi dané 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 sestrojování fázového diagramu vycházíme z experimentálních dat, která se získávají různými metodami. Jeden z možných postupů, který se často používá u vodných 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 ochlazovaní. 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**.

[9] Z řeckého *eutektos* – snadno tavitelný.



Obr. 6.24: Křivky chladnutí u jednoduchého fázového diagramu s eutektickým bodem

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 kapalné 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 $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}\tau = 10\,\mathrm{J\,s^{-1}}$ a v systému máme 0,1 mol látky o entalpii tání $10\,000\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$, bude doba prodlevy rovna

$$\tau_{\mathrm{prodleva}} = \frac{\Delta_{\mathrm{tání}} H_{\mathrm{m}} n}{\mathrm{d}Q/\mathrm{d}\tau} = 10\,000 \cdot 0{,}1/10 = 100\,\mathrm{s}$$

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 $T_\mathrm{Z} - T_\mathrm{K}$, 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 přídavkem jiné látky (která nemusí být v tomto případě netěkavá) je založeno kryoskopické stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky.

Postup stanovení je podobný jako u ebuliometrie. Nejdříve se změří normální teplota tání čistého rozpouštědla, k rozpouštědlu se přidá známé množství rozpuštěné látky a znovu se určí normální teplota tání. Z rozdílu

$$\Delta T_\mathrm{t} = T_\mathrm{NBT,rozpouštědlo} - T_\mathrm{NBT,roztok}$$

se vypočte molární hmotnost rozpuštěné látky podle vztahu

$$\Delta T_\mathrm{t} = K_\mathrm{K} \underline{m}_2 = K_\mathrm{K} \frac{m_2}{m_1 M_2}$$

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

$$K_\mathrm{K} = \frac{\boldsymbol{R} T_{\mathrm{NBT},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{tání}} H_{\mathrm{m1}}}$$

kde $T_{\mathrm{NBT},1}$, $\Delta_{\text{tání}} H_{\mathrm{m1}}$ 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 ebulioskopická konstanta, a tak je možno pomocí kryoskopie určovat molární hmotnosti přesněji nebo u látek s vyšší molární hmotností než u ebulioskopie.

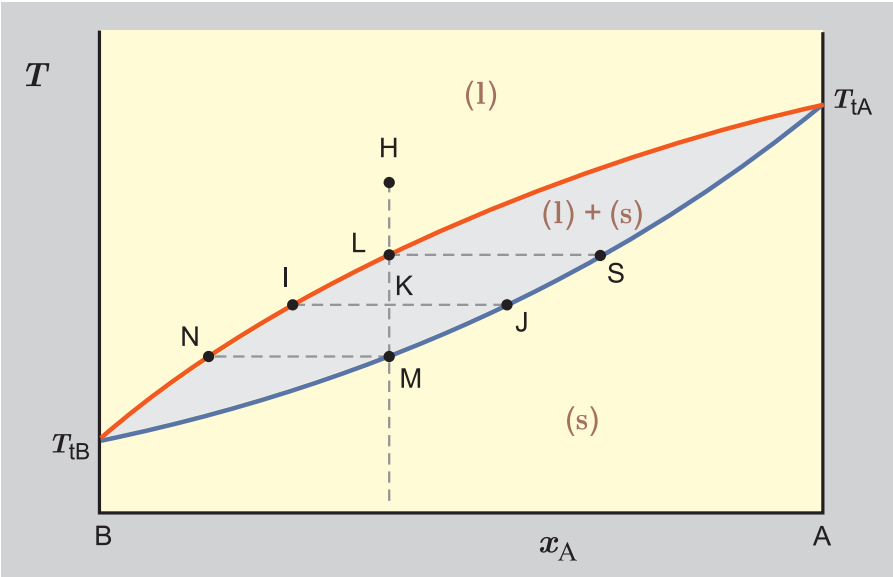
6.6.4 Systém, jehož složky jsou v kapalné i tuhé fázi neomezeně mísitelné

Pokud jsou látky mísitelné v kapalné 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 $T_\mathrm{tB}\mathrm{L}T_\mathrm{tA}$), oblast homogenní tuhé fáze (pod křivkou solidu $T_\mathrm{tB}\mathrm{S}T_\mathrm{tA}$) 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 kapalné 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 kapalné 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.



Obr. 6.25: Fázový diagram u systému, jehož složky jsou zcela mísitelné v kapalné i tuhé fázi

6.6.5 *Další typy fázových diagramů kapalina–tuhá fáze*

6.6.5.1 *Složky částečně mísitelné v tuhé fázi*

Pokud složky tvoří fázový diagram s eutektickým bodem, potom vznikající tuhé fáze u reálných systémů velmi často neobsahují čisté složky, ale v určitém reprodukovatelném množství i druhou složku. Mluvíme potom o vzájemné rozpustnosti v tuhé fázi. Fázový diagram uvedený na obr. 6.23 se poněkud komplikuje a přechází na diagram, který je uveden na obr. 6.26 (srovnej s obr. 6.18).

Abychom se s tímto diagramem blíže seznámili, budeme sledovat pochody v systému při ochlazování kapalných směsí daných body Z a H. Vyjdeme-li z bodu Z, potom při dosažení bodu L se začne vylučovat tuhá fáze, která však v tomto případě neobsahuje čistou složku B, ale směs, jejíž složení je určeno bodem S. Při dalším snižování teploty se složení kapalné fáze mění podél křivky LO a složení tuhé fáze podél křivky SU. Po ochlazení systému na teplotu T_U bude už v systému pouze tuhá fáze o počátečním složení. Při ochlazení na teplotu T_F se objeví

druhá tuhá fáze o složení, které odpovídá bodu D. Snižujeme-li dále teplotu, složení prvé fáze se mění podél křivky VF, složení druhé fáze podél křivky WD.

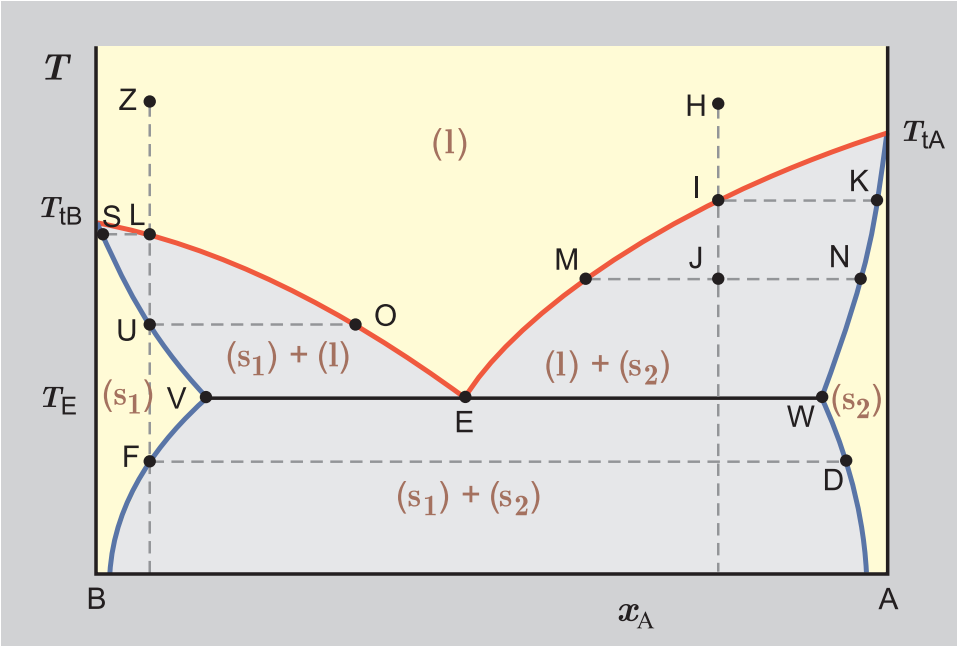
Ochlazování směsi reprezentované bodem H probíhá na začátku podobně jako ochlazování směsi Z. Při dosažení bodu I se objeví infinitezimální množství tuhé fáze, jejíž složení je dáno bodem K. Při dalším poklesu teploty se složení kapalné fáze mění podél křivky IME a složení tuhé fáze podél KNW. Množství fází je určeno pákovým pravidlem – při teplotě T_{J} je množství tuhé fáze (s_2) úměrné délce úsečky $\overline{\mathrm{MJ}}$. Při dosažení eutektické teploty T_{E} začíná vznikat další tuhá fáze (s_1) odpovídající bodu V. V systému jsou při eutektické teplotě v rovnováze tři fáze a systém tedy nemá žádný stupeň volnosti. Aby teplota mohla klesnout pod hodnotu T_{E}, musí se veškerá kapalná fáze přeměnit v tuhé fáze, které složením odpovídají bodům V a W. Pod eutektickou teplotou už jsou v systému pouze dvě tuhé fáze a jejich složení se mění podél křivek VF a WD.

Z uvedeného výkladu je zřejmé, že křivka chladnutí (viz odd. 6.6.2) směsi, jejíž složení je určeno bodem H, bude vykazovat zlom odpovídající její teplotě tuhnutí T_{I} a eutektickou prodlevu při teplotě T_{E}. U směsi, jejíž složení odpovídá bodu Z, bychom měli zjistit zřetelné zlomy, které se vztahují k bodům U a L a málo znatelný zlom odpovídající bodu F. V každém z bodů U, L, a F se počet volnosti systému mění o jeden, ale v žádném z nich neklesne na nulu. Obtížná identifikace posledního zlomu je zapříčiněna tím, že tepelný efekt doprovázející děj v bodu F je obvykle velmi malý a i přeměna $\mathrm{s}_1 \rightarrow \mathrm{s}_2$ je pomalá.

V předcházejícím případu byl probírán systém, jehož složky byly v malé míře mísitelné a tvořily systém s eutektickým bodem. Jestliže daná dvojice látek se značně liší v bodech tání a v tuhé fázi vykazuje větší mísitelnost, získáme fázový diagram uvedený na obr. 6.27.

Pro bližší seznámení s tímto diagramem budeme opět sledovat pochody v systému při ochlazování směsí daných body H a Z. Ochlazováním směsi H vznikne první množství tuhé fáze při překročení bodu I a její složení bude odpovídat bodu K. Složení kapalné fáze při dalším ochlazování bude dáno průsečíkem příslušné izotermy s křivkou liquidu, tj. křivkou $T_{\mathrm{tA}}\mathrm{P}T_{\mathrm{tB}}$, složení tuhé fáze bude dáno průsečíkem izotermy s křivkou solidu, tj. křivkou $T_{\mathrm{tA}}\mathrm{ED}T_{\mathrm{tB}}$. Po dosažení bodu C začíná vznikat v systému další tuhá fáze, jejíž složení udává bod D, a to na úkor kapalné fáze P a první tuhé fáze E. Tento pochod se označuje jako peritektická přeměna, bod P jako **peritektický (přechodový) bod** a příslušná teplota T_{P} jako peritektická teplota.[10] Za

[10] Peritektická přeměna se podobá přeměně eutektické: u obou dochází k přeměně jedné tuhé fáze spolu s kapalnou fází na jinou tuhou fázi. Pro peritektickou přeměnu je však charakteristické, že složení rovnovážné kapalné fáze (peritektická kapalina) leží mimo interval vymezený složeními koexistujících tuhých fází.

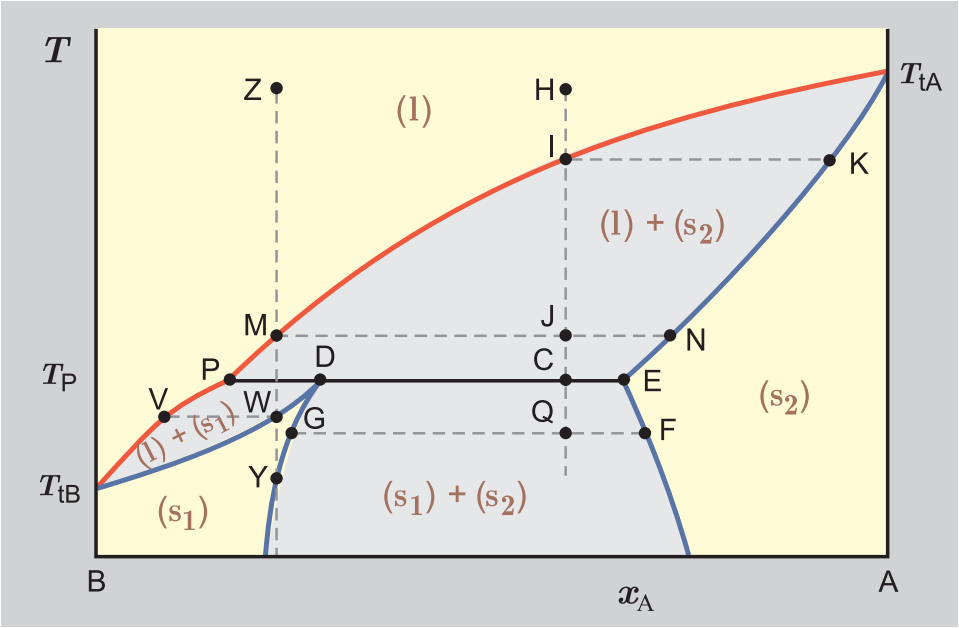


Obr. 6.26: Fázový diagram systému, jehož složky jsou zcela mísitelné v kapalné fázi a částečně mísitelné v tuhé fázi s eutektickou přeměnou

přítomnosti tří fází nemá systém žádný stupeň volnosti, a teplota tedy zůstává konstantní.

Jakmile se kapalná fáze P peritektickou přeměnou vyčerpá, počet stupňů volnosti vzroste o jeden a teplota ochlazovaného systému (směs H) může dále klesnout. Pod peritektickou teplotou bude systém obsahovat dvě tuhé fáze, jejichž složení se mění podél křivek DGY a EF.

Budeme-li ochlazovat směs Z, objeví se první množství tuhé fáze (o složení daném bodem N) při dosažení bodu M. Klesne-li teplota na hodnotu T_P, začne se tvořit tuhá fáze daná bodem D. Teplota systému se nebude měnit, dokud peritektickou přeměnou nevymizí tuhá fáze o složení bodu E. Teprve po jejím zániku může teplota dále klesnout a v systému bude kapalná a tuhá fáze, jejichž složení se budou měnit podél křivek PV a DW. Při dosažení bodu W klesne množství kapalné fáze k nule. Další ochlazování bude probíhat plynule až do bodu Y, kde se na křivce chladnutí může projevit malý zlom odpovídající rozpadu homogenního tuhého roztoku na heterogenní, obsahující dvě tuhé fáze.



Obr. 6.27: Fázový diagram (s)+(l) u systému, jehož složky jsou mísitelné v kapalné fázi, ale omezeně mísitelné v tuhé fázi s peritektickou přeměnou

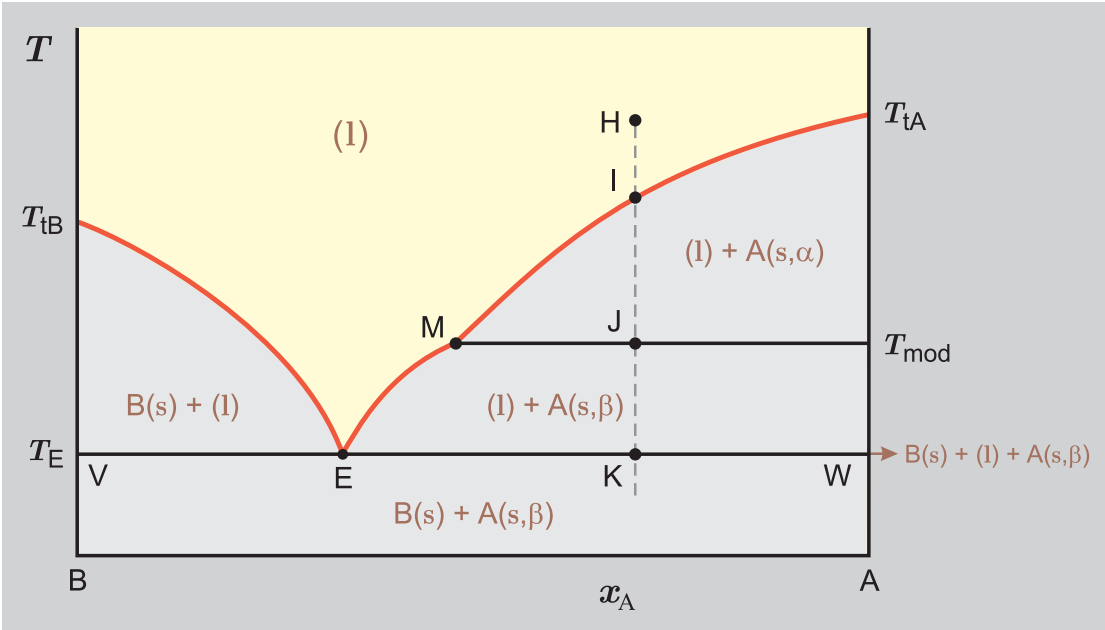
6.6.5.2 *Složky v tuhé fázi nemísitelné, přičemž jedna ze složek (A) tvoří dvě modifikace*

Případ, kdy alespoň jedna ze složek je přítomna ve více než jedné modifikaci, je velmi častý. Například u železa jsou známé tři modifikace v tuhé fázi. Dusičnan amonný tvoří dokonce pět stabilních modifikací. Nejjednodušší fázový diagram, který přihlíží k této skutečnosti je uveden na obr. 6.28. Zde čistá tuhá složka A při teplotě zvratu T_{mod} podléhá rovnovážné přeměně

$$\mathrm{A(s},\alpha) \;\rightarrow\; \mathrm{A(s},\beta) \tag{6.51}$$

Na křivce liquidu v bodě M se tato modifikační přeměna projevuje změnou směrnice $(\partial T/\partial x_A)$, která úzce souvisí se změnou entalpie u této přeměny.

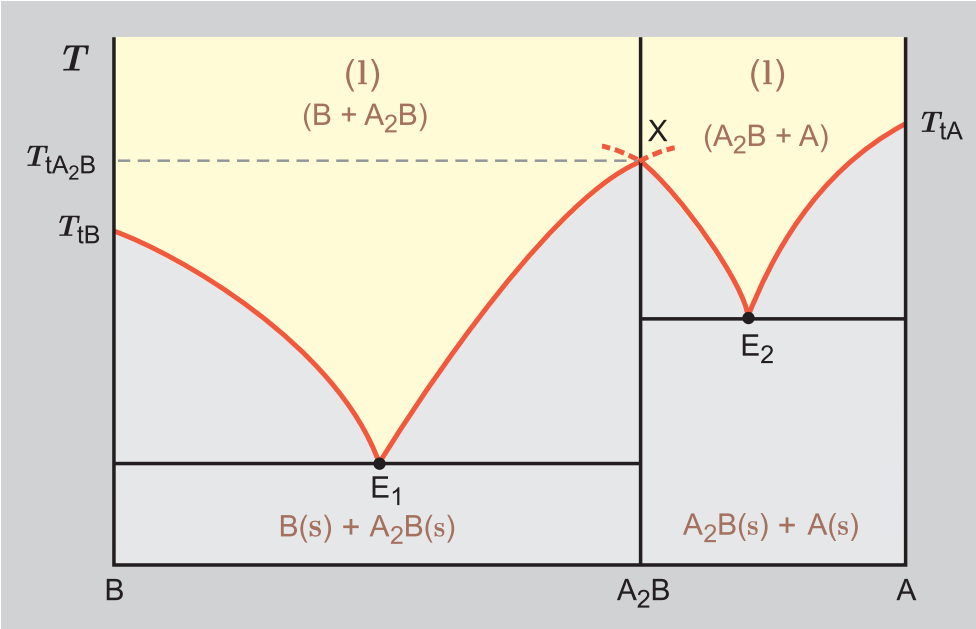
Při ochlazování směsi určené bodem H se vytvoří první množství čisté tuhé složky A (modifikace α) v bodě I. Za dalšího ochlazování se složení kapalné fáze mění podél křivky IM a



Obr. 6.28: Fázový diagram systému, kde složka A se vyskytuje ve dvou modifikacích

postupně vzrůstá množství čisté tuhé složky A v α modifikaci. Při teplotě T_{mod} začne probíhat reakce (6.51), a to zleva doprava (při ohřívání systému probíhá v opačném směru). Jakmile podle reakce (6.51) vznikne infinitezimální množství β modifikace, jsou v systému tři fáze: kapalná fáze M a dvě modifikace tuhé složky A. V takovém případě má systém nulový počet stupňů volnosti a teplota může klesnout až po vymizení α modifikace. Budeme-li nadále odebírat teplo ze systému, složení kapalné fáze se bude měnit podél křivky ME a ze směsi bude krystalovat čistá složka A v β modifikaci. Klesne-li teplota až na hodnotu T_{E}, začne se vylučovat eutektická směs obsahující složku B a složku A v β modifikaci.

Je dobré si uvědomit, že pro směsi obsahující více látky A než odpovídá bodu M bude na křivce chladnutí jeden zlom (bod I) a dvě prodlevy při teplotě T_{mod} a T_{E}.



Obr. 6.29: Fázový diagram systému, ve kterém spolu složky reagují za vzniku sloučeniny, která je stálá v kapalné i tuhé fázi

6.6.5.3 *Složky, které mezi sebou chemicky reagují*

U této skupiny systémů budeme uvažovat tři varianty:

a) vzniklá sloučenina (např. A_2B) je teplotně stabilní v kapalné i tuhé fázi.

b) vzniklá sloučenina je teplotně stabilní v tuhé fázi, avšak při své teplotě tání disociuje na původní složky, např.

$$A_2B(s) \rightarrow 2\,A(l) + B(l) \tag{6.52}$$

c) vzniklá sloučenina je teplotně nestálá a rozkládá se v tuhé fázi ještě před dosažením svého bodu tání.

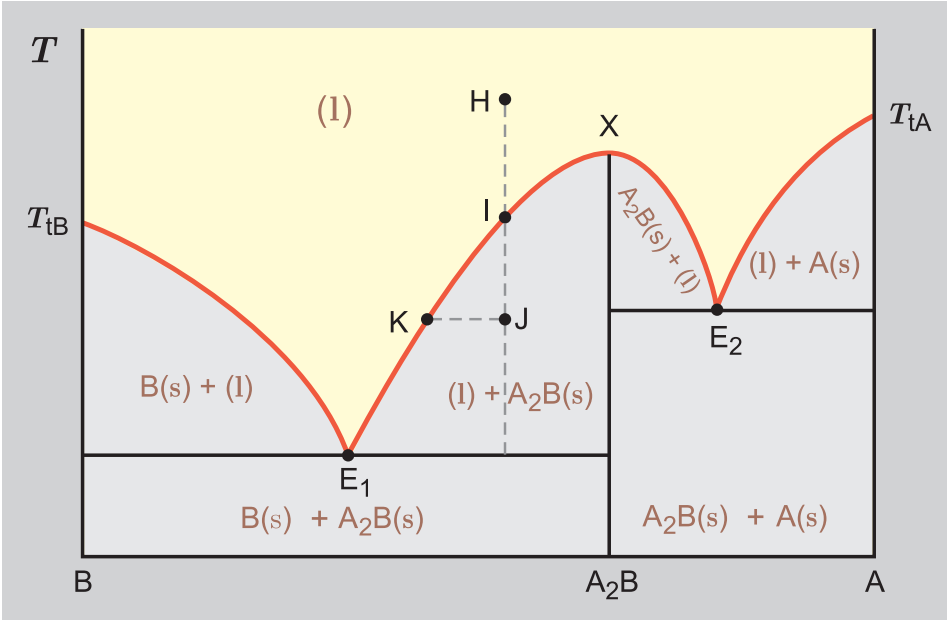
Nyní se s jednotlivými případy seznámíme poněkud podrobněji. Ve všech třech případech budeme předpokládat, že čisté složky A, B i sloučenina A_2B se v tuhé fázi nemísí.

Na obr. 6.29 je uveden fázový diagram pro variantu a). Vzniklá sloučenina je termicky stálá v tuhé i kapalné fázi a její normální teplota tání je $T_{\mathrm{t,A_2B}}$. V tomto případě lze fázový diagram rozdělit na dvě samostatné části, a to na fázový diagram složky B + sloučeniny A_2B a sloučeniny A_2B + složky A. Kapalným směsím příslušných subsystémů je společná pouze sloučenina A_2B. Jinak o subsystémech platí vše, co bylo uvedeno o jednoduchém fázovém diagramu s eutektickým bodem. Rozhodujícím kritériem pro zařazení systému do této skupiny je skutečnost, že při normální teplotě tání sloučeniny (bod X) existují dvě různé směrnice $\mathrm{d}T/\mathrm{d}x$ (zprava a zleva) ke křivce liquidu. Jinak je také možno říci, že křivky liquidu v okolí bodu tání vzniklé sloučeniny řídí vztahem pro snížení teploty tání, který jsme si uvedli v odd. 6.6.3. Kryoskopická konstanta přísluší vzniklé sloučenině.

Jako příklad takového systému je možno uvést dvojici látek Fe + C (sloučenina Fe_3C) nebo H_2O + SO_3 (sloučenina H_2SO_4). V případě systému H_2O + SO_3 má vznikající sloučenina (H_2SO_4) bod tání 10,3 °C, zatímco bod tání SO_3 je 17,7 °C. Kyselina sírová v kapalné fázi na H_2O a SO_3 nedisociuje, a proto fázový diagram $H_2O + SO_3$ je možno rozdělit na dva subsystémy, $H_2O + H_2SO_4$ a $H_2SO_4 + SO_3$. U prvního subsystému existují ještě další tři maxima na křivce liquidu, které odpovídají hydrátům $H_2SO_4.H_2O$ ($t_{\mathrm{NBT}} = 8{,}5\,°\mathrm{C}$), $H_2SO_4.2H_2O$ ($t_{\mathrm{NBT}} = -41\,°\mathrm{C}$) a $H_2SO_4.4H_2O$ ($t_{\mathrm{NBT}} = -25{,}0\,°\mathrm{C}$). Tyto další tři hydráty však v kapalné fázi již nejsou stálé a disociují na své složky, a tak patří do dále probírané skupiny.

Fázový diagram pro systém, u kterého vzniklá sloučenina (např. A_2B) je stabilní jen v tuhé fázi (varianta b), je uveden na obr. 6.30. V kapalné fázi probíhá disociace sloučeniny podle (6.52), což ve svých důsledcích vede k tomu, že při bodu tání sloučeniny (bod X) existuje pouze jediná tečna ke křivce liquidu $(\mathrm{d}T/\mathrm{d}x) = 0$ a nikoliv dvě, jako tomu bylo na obr. 6.29. Skutečnost, že při tání či tuhnutí směsi, odpovídající dané sloučenině ($x_A = 2/3$ u sloučeniny A_2B), mají kapalná i tuhá fáze **stejná (kongruentní) složení**, vedla k tomu, že tento typ fázového diagramu se označuje jako diagram s kongruentním bodem tání dané sloučeniny (jiný případ je uveden na obr. 6.31). V okolí bodu tání sloučeniny v tomto případě nelze k popisu křivky liquidu použít vztah pro snížení teploty tání (viz odd. 6.6.3).

Sledujme nyní chování v systému při ochlazování směsi dané bodem H. Při poklesu teploty pod T_{I} z původně homogenní kapalné fáze krystaluje sloučenina A_2B. Kapalná směs přitom mění své složení podle křivky $\mathrm{IKE_1}$. S klesající teplotou se zvyšuje množství tuhé složky A_2B na úkor kapalné fáze a při teplotě T_{J} je podle pákového pravidla úměrné délce úsečky $\overline{\mathrm{KJ}}$. Klesne-li teplota až na eutektickou teplotu T_{E1}, začne se vylučovat i čistá složka B. Dalším odebíráním tepla se teplota systému nebude měnit, dokud nevymizí kapalná fáze (přeměňuje

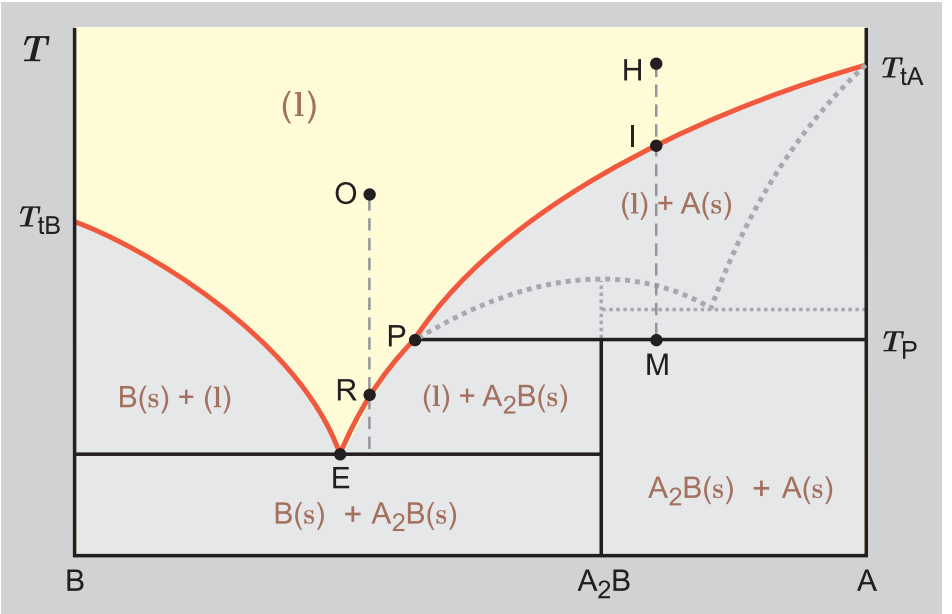


Obr. 6.30: Fázový diagram systému, ve kterém spolu složky reagují za vzniku sloučeniny, která je stálá jen v tuhé fázi

se eutektickou reakcí na B(s) a A_2B(s)). Pod eutektickou teplotou je už v systému pouze směs B(s) a A_2B(s).

Tento fázový diagram je zajímavý tím, že při třech složeních směsi (nepočítáme-li čisté látky) dostaneme na křivce chladnutí výraznou prodlevu (v eutektických bodech E_1 a E_2 a pro směs odpovídající sloučenině) podobně jako u čisté látky. Pro jiná složení směsí vykazuje křivka chladnutí zlom a jednu více či méně znatelnou prodlevu.

Diagram systému, u kterého sloučenina v tuhé fázi není stálá při své normální teplotě tání (varianta c), je uveden na obr. 6.31. Zahřejeme-li sloučeninu, dojde po dosažení peritektické teploty T_P k jejímu rozkladu na čistou tuhou látku A a kapalinu o složení bodu P (peritektický bod). Při tání sloučeniny tedy získáme (na rozdíl od systému na obr. 6.30) kapalinu jiného (neshodného, tj. nekongruentního) složení. Z tohoto důvodu je tento typ systému také označován jako systém s **inkongruentním bodem tání** sloučeniny. Hypotetická situace, která by

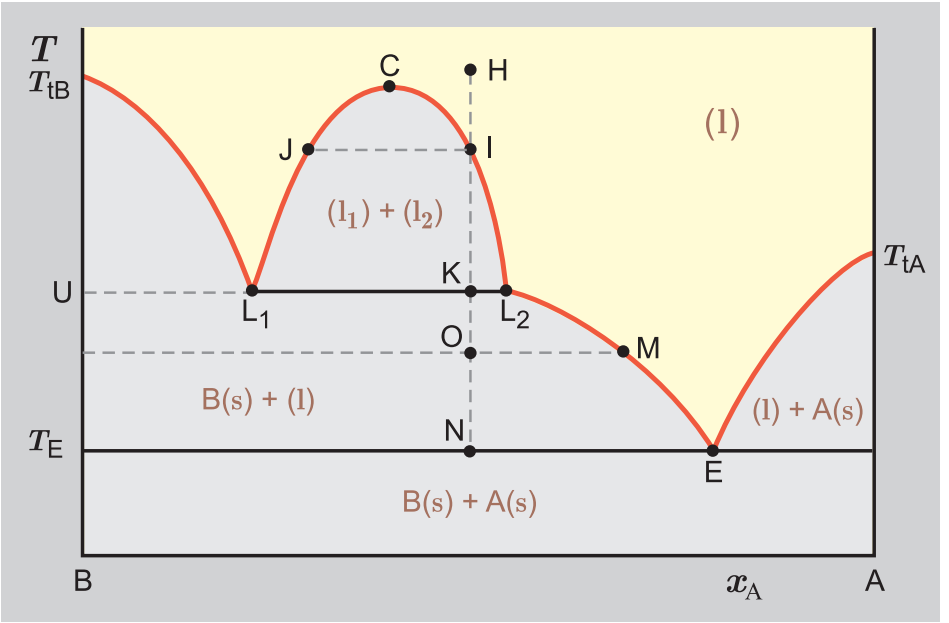


Obr. 6.31: Fázový diagram systému, jehož složky spolu v tuhé fázi reagují, avšak vzniklá sloučenina se rozkládá před dosažením teploty tání

odpovídala kongruentnímu bodu tání sloučeniny, je na obr. 6.31 vyznačena tečkovanými čarami.

Pro lepší porozumění diagramu popíšeme ještě děje, které probíhají v systému při ochlazování směsí H a O. Vyjdeme-li ze směsi H, potom před dosažením bodu I bude v systému pouze kapalná fáze. Klesne-li teplota pod bod I, začne se vylučovat čistá složka A v tuhém stavu a její množství je určeno pákovým pravidlem; v okamžiku dosažení teploty T_P bude její množství úměrné délce úsečky $\overline{PM}$. Při peritektické teplotě T_P začne probíhat peritektická přeměna: peritektická kapalina bude reagovat s čistou tuhou látkou A na sloučeninu A_2B. V systému budou nyní tři fáze a teplota může klesnout až tehdy, když všechna kapalná fáze zreaguje. Pod teplotou T_P budou v systému dvě tuhé fáze, A(s) a A_2B(s).

Při ochlazení směsi O pod bod R bude v systému kapalná fáze (její složení určíme na křivce liquidu PRE) a tuhá fáze tvořená sloučeninou A_2B. Při eutektické teplotě T_E se začne vylučovat i čistá látka B. Pod eutektickou teplotou bude v systému sloučenina A_2B(s) a čistá látka B(s).



Obr. 6.32: Fázový diagram binární směsi, jejíž složky jsou omezeně mísitelné v kapalné fázi a zcela nemísitelné v tuhé fázi

Příkladem tohoto typu systému jsou dvojice látek Au + Sb (sloučenina $AuSb_2$), KCl + $CaCl_2$ (sloučenina $2KCl.CaCl_2$) a SiO_2 + Al_2O_3 (sloučenina $3Al_2O_3.SiO_2$).

6.6.5.4 *Složky v kapalné fázi omezeně mísitelné*

Všechny předcházející případy systémů měly homogenní kapalnou fázi. Nyní pojednáme o systémech, jejichž kapalná fáze zahrnuje i oblast heterogenní. Ze všech možných variant má největší význam případ, kdy jsou složky v tuhé fázi zcela nemísitelné. Takový systém je uveden na obr. 6.32. Oblast omezené mísitelnosti v kapalné fázi je ohraničena binodální křivkou L_1CL_2, kde C je horní kritický rozpouštěcí bod.

Průběh chladnutí směsí, jejichž složení nezapadá do koncentračního intervalu $x_A \in (x_{L_2}, x_{L_1})$, se nijak neliší od křivek chladnutí jednoduchého eutektického systému. Při ochlazování směsi H – viz obr. 6.32 – je na začátku systém v homogenní kapalné oblasti a až při

překročení bodu I se objeví druhá kapalná fáze o složení x_J; při této teplotě se na křivce chladnutí objeví málo zřetelný zlom, protože doprovodný tepelný efekt je obvykle velmi malý. Během dalšího ochlazování se složení prvé kapalné fáze mění podél křivky JL_1 a složení druhé kapalné fáze podél křivky IL_2. Dosáhne-li teplota bodu K, začne se vylučovat tuhá složka B (obě rovnovážné kapalné směsi L_1 a L_2 jsou touto složkou nasyceny). V rovnováze jsou nyní tři fáze a podle Gibbsova fázového pravidla u izobarického systému dostaneme nulový počet stupňů volnosti. Teplota systému může klesnout pod hodnotu T_K až po vymizení kapalné fáze L_1, která se přemění na tuhou složku B a na kapalnou fázi L_2. Těsně před dosažením bodu K bylo množství první kapalné fáze L_1 úměrné délce úsečky $\overline{KL_2}$, po vymizení kapalné fáze L_1 je množství kapalné fáze L_2 úměrné délce úsečky $\overline{KU}$. Klesne-li teplota k bodu O, bude v systému kapalná fáze, jejíž složení je reprezentováno bodem M, a čistá složka B. Po dosažení eutektické teploty T_E, tj. bodu N, je složení kapalné fáze určeno bodem E. Při dalším ochlazování se již bude vylučovat eutektická směs látek A a B. Na křivce chladnutí bychom zjistili málo znatelný zlom, který odpovídá bodu I, a dvě prodlevy při teplotě T_K a T_E, kdy jsou v systému tři fáze.

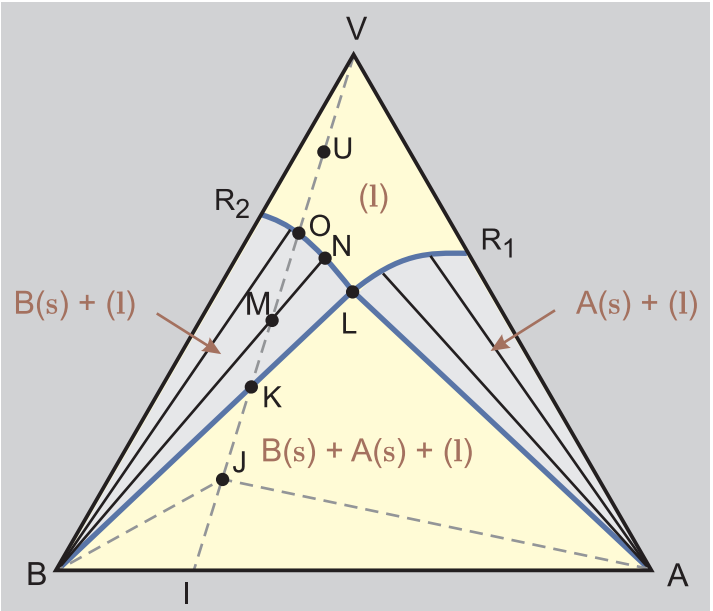
6.6.5.5 *Složky zcela nemísitelné v kapalné i v tuhé fázi*

Jako příklad tohoto systému může sloužit dvojice Hg + H_2O. Pokud jsou sloučeniny navzájem zcela nemísitelné, chovají se k sobě inertně a jejich individuální chování není druhou složkou ovlivněno. Bod tání ani bod varu vody nebude přítomností Hg ovlivněn. Pokud by byl, potom by předpoklad úplné nemísitelnosti těchto látek neodpovídal skutečnosti.

6.6.6 *Fázové diagramy kapalina–tuhá fáze v ternárních systémech*

V binárních systémech jsme mohli sledovat vzájemný vliv teploty a složení koexistujících fází a ve fázovém diagramu $t - x$ vymezit existenční oblasti jednotlivých fází za konstantního tlaku. V ternárních systémech přibývá další koncentrační proměnná a vzhledem k tomu, že jsme odkázáni na dvojrozměrné diagramy, musíme počet proměnných omezit, tzn. uvažovat nejen konstantní tlak, ale i konstantní teplotu. Z velkého množství různých typů diagramů si probereme pouze jeden základní typ, představující systém vody a dvou solí při teplotě nad 0 °C.

Na obr. 6.33 je uveden izotermický ($t > 0\,°C$) a izobarický fázový diagram ternárního systému vody (V) a dvou solí (A, B), přičemž předpokládáme, že soli krystalizují z roztoku čisté. Ternární koncentrační oblast je rozdělena na čtyři podoblasti: plocha vymezená body



Obr. 6.33: Fázový diagram (s)+(l) ternárního systému, u kterého se vylučují z roztoku čisté složky A, B

VR_1LR_2V je jednofázová (homogenní) oblast kapalných nenasycených roztoků solí. Bod R_1 označuje rozpustnost složky A ve vodě při dané teplotě a bod R_2 rozpustnost soli B ve vodě.

Oblasti AR_1LA a BR_2LB představují dvoufázové oblasti nasycených roztoků jednotlivých solí, které jsou dány křivkami R_1L pro sůl A a R_2L pro sůl B. Konody v těchto oblastech jsou reprezentovány svazkem úseček vycházejících ze soli A a soli B a končících na křivkách nasycených roztoků. V bodě L, který je průsečíkem obou křivek, je roztok nasycen oběma solemi současně. Oblast ABL je třífázová; zde koexistují čisté soli A, B v tuhém stavu a jimi nasycený roztok L.

Abychom se nyní s tímto diagramem blíže seznámili, sledujme jednotlivé stavy systému, které budou výsledkem přidávání vody V (za konstantní teploty a tlaku) ke směsi (fyzikální) solí A a B, dané bodem I. Při tomto pochodu je zachován vzájemný poměr složek A a B v systému a při přidávání vody se složení systému mění po přímce z bodu I do bodu V. Přidejme nejdříve malé množství vody a předpokládejme, že jsme dosáhli bodu J. Tento bod se nachází uvnitř

třífázové oblasti a použití pákového pravidla k určení množství jednotlivých fází je zde poněkud komplikovanější. Je možné se však přesvědčit, že množství kapalné fáze L je přímo úměrné ploše protilehlého trojúhelníka, který je tvořen vrcholy JAB.

Přidáme-li právě tolik vody, že se složení systému dostane do bodu K (hranice dvoufázové a třífázové oblasti), klesne množství čisté tuhé složky A na nulu a v systému jsou nyní pouze dvě fáze: kapalná L a čistá tuhá složka B. Hmotnost kapalné fáze L je nyní úměrná délce úsečky $\overline{\mathrm{BK}}$. Při dalším přídavku vody přechází systém dovnitř dvoufázové oblasti. Pokud globální složení systému bude odpovídat bodu M, budou tedy v systému dvě fáze, a to čistá složka B a kapalná fáze, jejíž složení určuje průsečík konody (procházející bodem M) s křivkou nasycených roztoků $\mathrm{R_2L}$, tj. bod N.

V bodě O mizí tuhá fáze složky B a systém je ve stavu nasyceného roztoku vzhledem ke složce B. Při dále rostoucím obsahu vody (např. bod U) získáme již nenasycený (zředěný) roztok obou solí ve vodě.

V předcházejících odstavcích jsme sledovali přidávání vody ke směsi solí A a B. Pro praxi je významný opačný pochod, při kterém se z nenasyceného roztoku snažíme odpařováním získat čistou sůl. Kdybychom přitom vycházeli např. z roztoku, který je na obr. 6.33 dán bodem U, tak by nás jistě zajímalo, kolik čisté soli B můžeme maximálně odpařováním získat a kolik vody musíme odpařit (čistou sůl A v tomto případě odpařováním získat nemůžeme).

Z předchozího výkladu je zřejmé, že při odpařování vody se složení mění po přímce určené body V a U (obr. 6.33), a to od bodu U k bodu I. Čistá sůl B se objeví nejdříve při překročení bodu O. Se snižujícím se obsahem vody se množství soli bude zvyšovat a v bodu K dosáhne maxima; dalším odpařením vody by se začala vylučovat i složka A, respektive fyzikální směs obou krystalických látek. Čistou složku B tedy získáme v maximálním množství při dosažení bodu K. Kolik získáme čisté složky B a kolik musíme odpařit vody, určíme na základě látkové bilance.

Uvažujme, že koncentračními proměnnými v diagramu na obr. 6.33 jsou hmotnostní zlomky. Původní roztok daný bodem U, o hmotnosti m_U, se po odpaření vody a po dosažení bodu K rozdělí na tři části: odpařenou vodu o hmotnosti m_V, nasycený roztok L o hmotnosti m_L a čistou složku B o hmotnosti m_B. Přitom musí platit

$$\begin{aligned} m_\mathrm{V} + m_\mathrm{L} + m_\mathrm{B} &= m_\mathrm{U} \\ m_\mathrm{V}(w_\mathrm{V})_\mathrm{V} + m_\mathrm{L}(w_\mathrm{V})_\mathrm{L} + m_\mathrm{B}(w_\mathrm{V})_\mathrm{B} &= m_\mathrm{U}(w_\mathrm{V})_\mathrm{U} \\ m_\mathrm{V}(w_\mathrm{B})_\mathrm{V} + m_\mathrm{L}(w_\mathrm{B})_\mathrm{L} + m_\mathrm{B}(w_\mathrm{B})_\mathrm{B} &= m_\mathrm{U}(w_\mathrm{B})_\mathrm{U}, \end{aligned} \tag{6.53}$$

kde $(w_\mathrm{V})_\mathrm{V}$ $(= 1)$ je hmotnostní zlomek vody v odpařené vodě, $(w_\mathrm{V})_\mathrm{L}$ hmotnostní zlomek vody v bodu L apod. Řešením těchto tří rovnic dostaneme hledané m_B a m_V.

6.6.7 *Termodynamický popis rovnováh kapalina–tuhá fáze*

Podobně jako při kvantitativním popisu ostatních fázových rovnováh vycházíme i zde z obecného intenzivního kriteria rovnováhy požadujícího rovnost teploty, tlaku a chemického potenciálu složek v koexistujících fázích

$$\mu_i^{(\mathrm{l})}(T,\,p) = \mu_i^{(\mathrm{s})}(T,\,p) \qquad i = 1, 2, \ldots, k \tag{6.54}$$

Vyjádříme-li chemický potenciál v příslušné fázi s použitím standardního stavu čistá složka za teploty T a tlaku p soustavy, dostaneme

$$G_{\mathrm{m}i}^{\bullet(\mathrm{l})} + \boldsymbol{R}T \ln a_i^{(\mathrm{l})} = G_{\mathrm{m}i}^{\bullet(\mathrm{s})} + \boldsymbol{R}T \ln a_i^{(\mathrm{s})} \qquad i = 1, 2, \ldots, k \tag{6.55}$$

kde $G_{\mathrm{m}i}^{\bullet(\mathrm{l})}$ a $G_{\mathrm{m}i}^{\bullet(\mathrm{s})}$ označují molární Gibbsovu energii čisté látky i v příslušné fázi za teploty a tlaku systému. Rovnici (6.55) je možno zapsat také ve tvaru

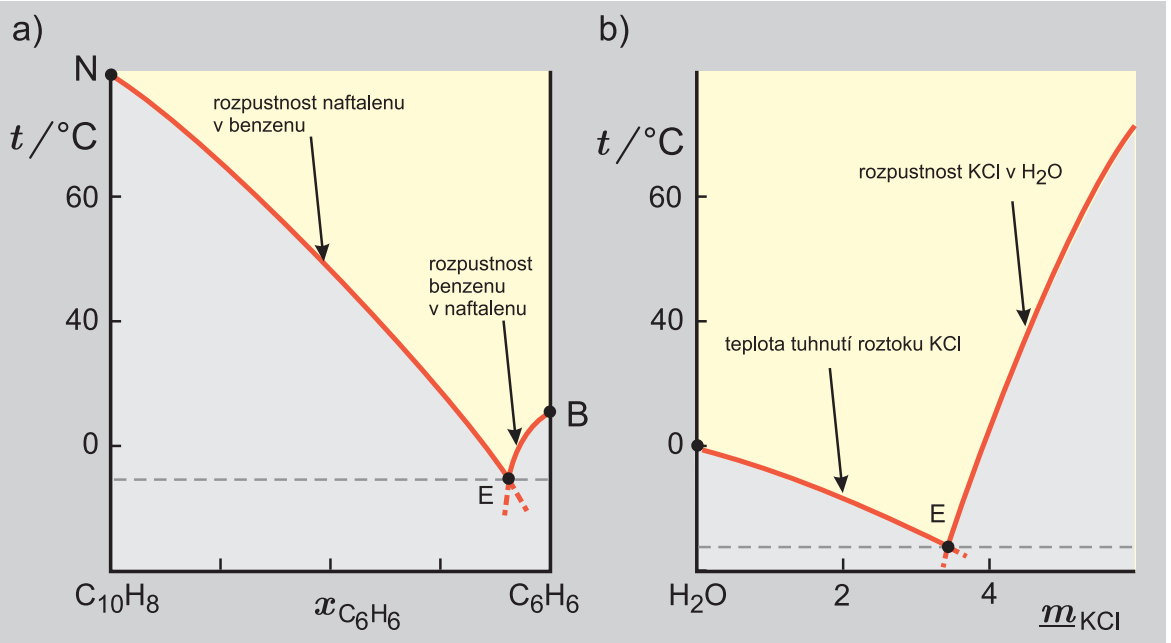
$$\boldsymbol{R}T \ln \frac{a_i^{(\mathrm{l})}}{a_i^{(\mathrm{s})}} = G_{\mathrm{m}i}^{\bullet(\mathrm{s})} - G_{\mathrm{m}i}^{\bullet(\mathrm{l})} = \Delta_\mathrm{tuhn} G_{\mathrm{m}i}^{\bullet} = -\Delta_\mathrm{tání} G_{\mathrm{m}i}^{\bullet} \qquad i = 1, 2, \ldots, k \tag{6.56}$$

kde $\Delta_\mathrm{tuhn} G_{\mathrm{m}i}^{\bullet}$ představuje změnu Gibbsovy energie při převedení jednoho molu čisté složky i z kapalné do tuhé fáze za teploty T (a tlaku p). Pokud je teplota nižší než teplota tání látky, potom je přechod spontánní a tato změna G bude záporná; při $T > T_{\mathrm{t}i}$ tomu bude naopak. Určením $\Delta_\mathrm{tuhn} G_{\mathrm{m}i}^{\bullet}$ jsme se zabývali již v oddíle 4.5.3; zde pro jednoduchost vyjádříme tuto veličinu přibližným vztahem předpokládajícím $\Delta_\mathrm{tuhn} C_{p\mathrm{m}} = 0$

$$\Delta_\mathrm{tuhn} G_{\mathrm{m}i}^{\bullet} = \Delta_\mathrm{tuhn} H_{\mathrm{m}i} - T \frac{\Delta_\mathrm{tuhn} H_{\mathrm{m}i}}{T_{\mathrm{t}i}} = -\Delta_\mathrm{tání} H_{\mathrm{m}i} \left(1 - \frac{T}{T_{\mathrm{t}i}}\right) \qquad i = 1,2, \ldots, k \tag{6.57}$$

Spojením (6.57) s (6.56) dostaneme po malé úpravě

$$\ln \frac{a_i^{(\mathrm{l})}}{a_i^{(\mathrm{s})}} = \frac{\Delta_\mathrm{tání} H_{\mathrm{m}i}}{\boldsymbol{R} T_{\mathrm{t}i}} \left(1 - \frac{T_{\mathrm{t}i}}{T}\right) \qquad i = 1,2, \ldots, k \tag{6.58}$$



Obr. 6.34: Fázové diagramy (s)+(l) binárních systémů: a) benzen+naftalen, b) voda+chlorid draselný

Další postup závisí na typu systému a my zde omezíme své úvahy na binární soustavu, jejíž složky jsou v tuhé fázi zcela nemísitelné. Vhodným konkrétním příkladem takového systému je benzen + naftalen, jehož fázový diagram je uveden na obr. 6.34.

Vzhledem k tomu, že u daného typu systému je tuhá fáze tvořena čistou složkou (uvažovanou složku označíme indexem i), platí $a_i^{(\mathrm{s})} = 1$ a podmínky (6.58) se redukují na jedinou rovnici

$$\ln a_i^{(\mathrm{l})} = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{\mathrm{m}i}}{\boldsymbol{R} T_{\mathrm{t}i}} \left(1 - \frac{T_{\mathrm{t}i}}{T}\right) . \tag{6.59}$$

Budeme-li dále předpokládat ideální chování systému v kapalné fázi, což je např. pro systém benzen+naftalen vzhledem k chemické podobnosti jeho složek odůvodněné, dostáváme

$$\ln x_i = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{\mathrm{m}i}}{\boldsymbol{R} T_{\mathrm{t}i}} \left(1 - \frac{T_{\mathrm{t}i}}{T}\right) \tag{6.60}$$

Molární zlomek vypočtený z rovnice vyjadřuje rozpustnost látky i v druhé složce binárního systému. Je zřejmé, že takto vypočtená rozpustnost závisí pouze na teplotě a na vlastnostech rozpuštěné látky, nikoli však na druhé komponentě. Hodnotu rozpustnosti vypočtenou ze vztahu (6.60) označujeme jako ideální. Experimentálně zjištěná hodnota rozpustnosti naftalenu v benzenu při 25 °C je $x_{\mathrm{rozp,N}} = 0{,}295$, ideální rozpustnost naftalenu vypočtená dle (6.60) je 0,306. Podobně příznivou shodu však nelze obecně očekávat. Bude-li směs vykazovat větší odchylky od ideálního chování, bude hodnota určená ze vztahu (6.60) v horší shodě se skutečností. Např. experimentálně získaná rozpustnost naftalenu v cyklohexanu při 25 °C vyjádřená molárním zlomkem je 0,193. Tato hodnota se značně liší od výsledku, který bychom vypočetli ze vztahu (6.60) a který činí 0,306.

Vztah (6.60) můžeme aplikovat nejen na odhad rozpustnosti naftalenu v benzenu (tj. na křivku NE, viz obr. 6.34a), ale i k přibližnému vystižení křivky „rozpustnosti“ benzenu v naftalenu (tj. na křivku BE na obr. 6.34a). Při teplotách vyšších než je eutektická teplota platí $x_{\mathrm{rozp,B}} + x_{\mathrm{rozp,N}} < 1$. Při eutektické teplotě se křivky rozpustnosti protínají a musí platit $x_{\mathrm{rozp,B}} + x_{\mathrm{rozp,N}} = 1$. Na základě této podmínky můžeme eutektickou teplotu určit.

V případě vodných roztoků, zvláště u anorganických solí (např. systém H_2O + KCl, jehož fázový diagram ukazuje obr. 6.34b), se většinou nepoužívá jako koncentrační proměnná molární zlomek, ale molalita či látková koncentrace. Ani závislost rozpustnosti anorganických látek na teplotě se neinterpretuje rovnicí (6.60), ale využívá se většinou následujícího vztahu

$$\frac{\mathrm{d}\ln \underline{m}_2}{\mathrm{d}T} = \frac{\overline{H}_2^{\otimes}}{(\nu_K + \nu_A)\boldsymbol{R}T^2} \tag{6.61}$$

který se opírá o standardní stav při nekonečném zředění a zohledňuje elektrolytickou disociaci. V tomto vztahu $\overline{H}_2^{\otimes} = \overline{H}_2^{(\mathrm{l})} - H_{\mathrm{m2}}^{\bullet(\mathrm{s})}$ vyjadřuje tzv. diferenciální rozpouštěcí teplo soli v nasyceném roztoku.

Pro křivku vyjadřující závislost bodu tání vodného roztoku soli na teplotě, tj. pro křivku 0E na obr. 6.34b, je možno v zásadě vztah (6.60) aplikovat. Je však nutné si uvědomit, že při výpočtu molárního zlomku vody musíme přihlédnout k tomu, že sůl ve vodném roztoku disociuje, a tak skutečný molární zlomek vody bude nižší, než by odpovídalo vztahu $x_{\mathrm{H_2O}} = n_{\mathrm{H_2O}}/(n_{\mathrm{H_2O}} + n_{\mathrm{KCl}})$. Při vyšších koncentracích soli se však v těchto případech již musí přihlížet k neideálnímu chování systému.

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 omezujeme 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

$$\mathrm{A} + 3\,\mathrm{B} \;\rightarrow\; 2\,\mathrm{C} + \mathrm{D} \qquad \text{resp. podle (3.34)} \qquad 0 = 2\,\mathrm{C} + \mathrm{D} - \mathrm{A} - 3\,\mathrm{B}$$

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

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \qquad i = 1, 2, \ldots, k \tag{7.1}$$

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 amoniaku[1] NH_3, která probíhá v plynné fázi dle reakce

$$\mathrm{N_2} + 3\,\mathrm{H_2} \;\rightarrow\; 2\,\mathrm{NH_3} \tag{7.2}$$

[1] Podle nové mezinárodní terminologie bude brzy nutné užívat název *azan* místo názvu *amoniak*.

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
$n^{(g)}$	100	$100 - 2\xi$

Všechny údaje jsou v molech. Např. množství dusíku v molech klesne z počátečních 40 na $n_{N_2} = 40 - \xi$. V posledním řádku $n^{(g)}$ je celkové látkové množství plynné fáze. Rozsah reakce ξ určíme z podmínky, že rovnovážná směs obsahuje 12 mol. % vodíku:

$$100\frac{n_{H_2}}{n^{(g)}} = 100\frac{60 - 3\xi}{100 - 2\xi} = 12$$

Řešením rovnice získáme $\xi = 17{,}39$ mol a z bilančních rovnic pak snadno určíme rovnovážné hodnoty molárních zlomků dusíku ($x_{N_2} = (40 - \xi)/(100 - 2\xi) = 0{,}347$) a amoniaku ($x_{NH_3} = 2\xi/(100 - 2\xi) = 0{,}533$).

Hodnota rozsahu reakce může obecně nabývat kladných i záporných hodnot. Jestliže ve vstupní směsi jsou přítomny všechny látky, tj. $n_{i,0} > 0$, $i = 1, 2, \ldots, k$, pak v případě průběhu reakce směrem k produktům je $\xi > 0$, ale v opačném směru je $\xi < 0$. Z podmínek $n_i \geq 0$, $i = 1, 2, \ldots, k$, 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 ξ_{min} a ξ_{max}) neinformuje o míře chemické přeměny systému. Z uvedeného důvodu zavádíme další veličinu, která se nazývá **stu-**

peň přeměny. Stupeň přeměny definujeme pro systém, který ve vstupní směsi obsahuje pouze výchozí látky. Nejprve však zaveďme 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

$$\alpha = \frac{n_{1,0} - n_1}{n_{1,0}} \qquad \Longrightarrow \qquad n_1 = n_{1,0}(1-\alpha)$$

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	$40 - 20\alpha$
H_2	60	$60(1-\alpha) = 60 - 60\alpha$
NH_3	0	40α
$n^{(g)}$	100	$100 - 40\alpha$

Ze zadané podmínky

$$100\frac{n_{H_2}}{n^{(g)}} = 100\frac{60-60\alpha}{100-40\alpha} = 12$$

[2] Někdy 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 plynných 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 $c_i = n_i/V$, $i = 1, 2, \ldots, k$, 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 plynného systému probíhá za konstantní teploty T a celkového objemu V, pak v rovnicích látkové bilance (7.1) lze místo n_i užít p_i, $i = 1, 2, \ldots, k$, 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

$$p_i = y_i p = \frac{n_i}{n} \cdot \frac{n\boldsymbol{R}T}{V} = n_i \frac{\boldsymbol{R}T}{V} = c_i \boldsymbol{R}T \tag{7.3}$$

Příklad. Uvažujme uzavřenou nádobu s pevnými stěnami, ve které za konstantní teploty 500 K probíhá reakce

$$\mathrm{A\,(g)} \;\rightarrow\; 2\,\mathrm{B\,(g)} + \mathrm{C\,(g)}$$

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 plynné 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 $\xi = 60\,\mathrm{kPa}$. 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 $p_i = c_i \boldsymbol{R} T$, 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 intervalu[3] 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 $\mathrm{d}G/\mathrm{d}\xi = 0$ v bodě $\xi = \xi_{\text{rovn}}$. Připomeňme si (viz kap. 5), že pro Gibbsovu energii systému G a pro její

[3] Stručné označení pro funkci spojitou na konečném uzavřeném intervalu, která má derivaci v každém vnitřním bodě tohoto intervalu.

diferenciál dG platí (viz (5.25))

$$\begin{aligned} G &= \sum_{i=1}^{k} \mu_i n_i \\ \mathrm{d}G &= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \mathrm{d}n_i \end{aligned}$$

kde μ_i je chemický potenciál i-té látky, $i = 1, 2, \ldots, k$, 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 $\mathrm{d}n_i = \nu_i\,\mathrm{d}\xi$, a tedy platí

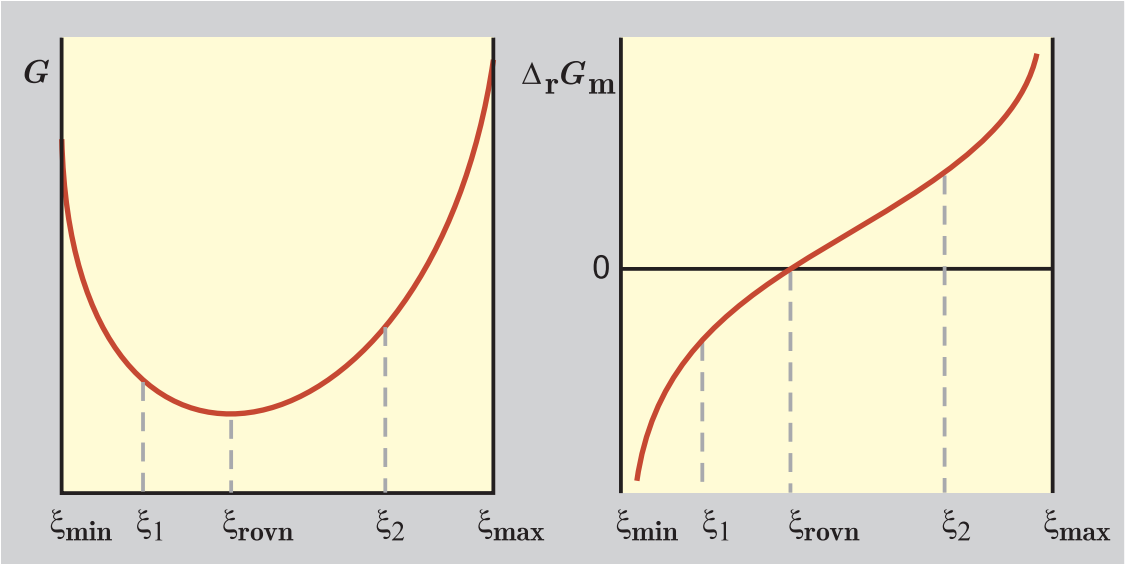
$$\mathrm{d}G = \left(\sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i\right) \mathrm{d}\xi \quad [T, p] \qquad \Longrightarrow \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i$$

Výraz na pravé straně druhého vztahu nazýváme v termodynamice **reakční Gibbsovou energií** $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}$. Ta je tedy definována vztahem

$$\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i \tag{7.4}$$

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 $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}$ lze dobře pochopit z obr. 7.1, na kterém je vynesena typická závislost Gibbsovy energie G a reakční Gibbsovy energie $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}$ systému na rozsahu reakce ξ, $\xi \in \langle \xi_\mathrm{min}, \xi_\mathrm{max} \rangle$, za konstantní teploty a tlaku.[4] Rovnovážný stav systému, tj. stav s nejmenší možnou hodnotou Gibbsovy energie, je charakterizován rovnovážnou hodnotou rozsahu reakce $\xi = \xi_\mathrm{rovn}$, pro kterou platí $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m} = 0$. Je-li stav systému charakterizován rozsahem reakce $\xi = \xi_1$, pak funkce $G = G(\xi)$ je klesající funkcí v tomto bodě, tj. $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m} < 0$, a reakce bude probíhat zleva doprava. Je-li naopak stav systému charakterizován bodem $\xi = \xi_2$, pak $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m} > 0$ a chemická přeměna systému bude probíhat zprava doleva. To je přehledně uvedeno v tab. 7.1.

[4] Přesněji řečeno se jedná o závislost G a $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}$ na ξ pro homogenní (např. plynný) systém. V případě heterogenního systému může být tato závislost poněkud složitější. O této problematice se krátce zmíníme v odd. 7.5.4.



Obr. 7.1: Závislost Gibbsovy energie G a reakční Gibbsovy energie $\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}$ na rozsahu reakce ξ za konstantní teploty a tlaku

Tabulka 7.1: Reakční Gibbsova energie $\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}$ a směr reakce

$\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}$	směr reakce
záporné	$\longrightarrow$
nula	rovnovážný stav
kladné	$\longleftarrow$

7.2.2 Rovnovážná konstanta

Naším cílem je vyjádřit rovnovážnou podmínku

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m} = 0 \tag{7.5}$$

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))

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + \boldsymbol{R}T \ln a_i \tag{7.6}$$

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) plyne[5]

$$\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \left(\mu_i^{\ominus} + \boldsymbol{R}T \ln a_i \right) = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \, \mu_i^{\ominus} + \boldsymbol{R}T \, \ln \prod_{i=1}^{k} a_i^{\nu_i}$$

a tedy nakonec

$$\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus} + \boldsymbol{R}T \, \ln \prod_{i=1}^{k} a_i^{\nu_i} \tag{7.7}$$

kde

$$\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i^{\ominus} \tag{7.8}$$

je **standardní reakční Gibbsova energie**.

Vztahem

$$\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus} = -\boldsymbol{R}T \, \ln K \tag{7.9}$$

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

$$K = \prod_{i=1}^{k} a_{i,\mathrm{rovn}}^{\nu_i} \tag{7.10}$$

[5] Symbol $\prod$ je symbol pro součin, $\prod_{i=1}^{k} q_i = q_1 q_2 \cdots q_k$.

kde $a_{i,\mathrm{rovn}}$ je aktivita i-té látky v rovnovážném stavu. V dalších aplikacích již nebudeme index $_{\mathrm{rovn}}$ 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 $\mu_i^{\ominus}, i = 1, 2, \ldots, k$. 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 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ je dvakrát větší než $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 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 změníme 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*. Předběhněme poněkud výklad a konstatujme, 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 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 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 ($p > 10\,\mathrm{MPa}$) 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):

7.2.3.1 Standardní stav č. 1 ($^\circ$)

Standardním stavem je čistá látka chovající se jako ideální plyn za teploty systému a standardního tlaku $p^{\mathrm{st}} = 101{,}325\,\mathrm{kPa}$. Pak za předpokladu platnosti aproximace uvedené v záhlaví tohoto oddílu platí (viz (5.34))

$$a_i = \frac{y_i p}{p^{\mathrm{st}}} = \frac{p_i}{p^{\mathrm{st}}} \tag{7.11}$$

kde y_i resp. p_i je molární zlomek resp. parciální tlak dané látky v plynné směsi.

7.2.3.2 Standardní stav č. 2 ($^\bullet$)

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 apro-

ximace uvedené v záhlaví tohoto oddílu platí (viz (5.30))

$$a_i = x_i \tag{7.12}$$

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).

7.2.3.3 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 roztoku[6] a její koncentrace v roztoku je $c^{\mathrm{st}} = 1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. Pak za předpokladu platnosti aproximace uvedené v záhlaví tohoto oddílu platí (viz (5.38))[7]

$$a_i = \frac{c_i}{c^{\mathrm{st}}} \tag{7.13}$$

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

[6] V 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.

[7] V 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 $\underline{m}_i$. 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.

čisté kondenzované látky ve stejném skupenství (např. kyslík rozpuštěný v kapalném železe nebo roztok sacharozy 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.

7.3.1 Výpočet rovnovážné konstanty z experimentálních dat

Postup výpočtu rovnovážné konstanty z experimentálních dat lze nejlépe demonstrovat na konkrétním příkladě:

Příklad. Vypočtěte rovnovážnou konstantu disociace kyseliny mravenčí ve vodném roztoku při 25 °C, jestliže jediným elektrolytem je kyselina mravenčí o počáteční koncentraci $c_{\mathrm{kys},0} = 0{,}01\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. 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^+)

$$\mathrm{HCOOH} \rightarrow \mathrm{HCOO^-} + \mathrm{H^+}$$

a ze vztahů (7.10), (7.12) a (7.13) plyne

$$K = \frac{a_{\mathrm{HCOO^-}}\, a_{\mathrm{H^+}}}{a_{\mathrm{HCOOH}}\, a_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{c_{\mathrm{HCOO^-}}}{c^{\mathrm{st}}} \cdot \frac{c_{\mathrm{H^+}}}{c^{\mathrm{st}}} \cdot \frac{c^{\mathrm{st}}}{c_{\mathrm{HCOOH}}} = \frac{c_{\mathrm{HCOO^-}}\, c_{\mathrm{H^+}}}{c_{\mathrm{HCOOH}}} \cdot \frac{1}{c^{\mathrm{st}}}$$

Pro rozpouštědlo (vodu) volíme vždy standardní stav č. 2 (•), a tedy $a_{\mathrm{H_2O}} = x_{\mathrm{H_2O}} \approx 1$. Připomínáme též definici standardní koncentrace $c^{\mathrm{st}} = 1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$.

Z látkové bilance

látka	počáteční stav	rovnovážný stav
HCOOH	0,01	$0{,}01\,(1-\alpha)$
$HCOO^-$	0	$0{,}01\alpha$
H^+	0	$0{,}01\alpha$

kterou píšeme v koncentracích a jednotkách $\mathrm{mol\,dm^{-3}}$, a z hodnoty $\alpha = 0{,}129$ plyne

$$K = \frac{c_{\mathrm{HCOO^-}}\, c_{\mathrm{H^+}}}{c_{\mathrm{HCOOH}}} \cdot \frac{1}{c^{\mathrm{st}}} = \frac{0{,}01\alpha \cdot 0{,}01\alpha}{0{,}01\,(1-\alpha)} \cdot \frac{1}{1} = \frac{0{,}001\,29^2}{0{,}008\,71} = 1{,}91 \cdot 10^{-4}$$

■

7.3.2 Výpočet rovnovážné konstanty z termochemických dat

Výpočet rovnovážné konstanty z termochemických dat je založen na stanovení hodnoty standardní reakční Gibbsovy energie $\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 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

$$2\,\mathrm{CO\,(g)} \;\rightarrow\; \mathrm{CO_2\,(g)} + \mathrm{C\,(s)}$$

Pak hodnota $\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(800\,\mathrm{K})$ 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 CO_2 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

$$\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i\, \Delta_{\mathrm{sl}} G_{\mathrm{m}i}^{\ominus}$$

kde $\Delta_{\mathrm{sl}}G^{\ominus}_{\mathrm{m}i}$ je **standardní slučovací Gibbsova energie** i-té látky. Analogicky též platí Hessův zákon, kde pouze slůvko entalpie nahradíme slůvky Gibbsova energie.

Další možnost, jak určit hodnotu standardní reakční Gibbsovy energie, vyplývá z definičního vztahu $G = H - TS$, ze kterého pro konstantní teplotu plyne

$$\Delta_{\mathrm{r}}G^{\ominus}_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{r}}H^{\ominus}_{\mathrm{m}} - T\Delta_{\mathrm{r}}S^{\ominus}_{\mathrm{m}} \qquad [T]$$

Hodnotu **standardní reakční entropie** $\Delta_{\mathrm{r}}S^{\ominus}_{\mathrm{m}}$ počítáme obvykle z tabelovaných hodnot standardních molárních entropií $S^{\ominus}_{\mathrm{m}}$ ze vztahu

$$\Delta_{\mathrm{r}}S^{\ominus}_{\mathrm{m}} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i S^{\ominus}_{\mathrm{m}i}$$

Výpočet standardní reakční entalpie $\Delta_{\mathrm{r}}H^{\ominus}_{\mathrm{m}}$ i její teplotní závislosti byl podrobně diskutován v odd. 3.5. Pro teplotní závislost standardní reakční entropie lze analogickým způsobem z rov. (4.40) a (4.41) odvodit

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_{\mathrm{r}}S^{\ominus}_{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}}{T} \qquad \text{resp.} \qquad \Delta_{\mathrm{r}}S^{\ominus}_{\mathrm{m}}(T) = \Delta_{\mathrm{r}}S^{\ominus}_{\mathrm{m}}(T_1) + \int_{T_1}^{T} \frac{\Delta C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}(T)}{T}\mathrm{d}T$$

kde

$$\Delta C^{\ominus}_{p\mathrm{m}}(T) = \sum_{i=1}^{k} \nu_i C^{\ominus}_{p\mathrm{m}i}(T)$$

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 (4.16) a definici (4.11). Zobecněním tohoto vztahu obdržíme (vzhledem k tomu, že námi užívané standardní stavy nezávisí na tlaku, není třeba už užívat symbol pro parciální derivaci)

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta_{\mathrm{r}}G^{\ominus}_{\mathrm{m}}/T)}{\mathrm{d}T} = -\frac{\Delta_{\mathrm{r}}H^{\ominus}_{\mathrm{m}}}{T^2} \tag{7.14}$$

Ze vztahu (7.9) pak dostaneme předpis pro teplotní závislost rovnovážné konstanty K ve tvaru

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus}{\boldsymbol{R} T^2} \tag{7.15}$$

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

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus}{\boldsymbol{R}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Tento vztah umožňuje za uvedeného předpokladu buď výpočet rovnovážné konstanty při teplotě T_2, známe-li $K(T_1)$ a konstantní hodnotu $\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus$, 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]

[8] Všimněme si, že v teplotním intervalu, ve kterém lze předpokládat konstantní hodnotu $\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus$, 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.

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. $\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus > 0$, 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, $\Delta_\mathrm{r} H_\mathrm{m}^\ominus < 0$, 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. 12) 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 plynných látek obsahovat nejvýše jednosložkové kondenzované fáze, jejichž aktivita je jednotková. Bez újmy na obecnosti seřaďme látky tak, že nejprve je uvažováno všech $k^{(\mathrm{g})}$ plynných látek. Ze vztahů (7.10) a (7.11) pak plyne

$$K = \prod_{i=1}^{k} a_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{k^{(\mathrm{g})}} \left(y_i \frac{p}{p^\mathrm{st}} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^\mathrm{st}} \right)^{\nu^{(\mathrm{g})}} \prod_{i=1}^{k^{(\mathrm{g})}} y_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^\mathrm{st} n^{(\mathrm{g})}} \right)^{\nu^{(\mathrm{g})}} \prod_{i=1}^{k^{(\mathrm{g})}} n_i^{\nu_i} \tag{7.16}$$

kde veličina

$$\nu^{(\mathrm{g})} = \sum_{i=1}^{k^{(\mathrm{g})}} \nu_i$$

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

$$\frac{K}{(p/p^{\mathrm{st}})^{\nu^{(\mathrm{g})}}} = \prod_{i=1}^{k^{(\mathrm{g})}} y_i^{\nu_i} \tag{7.17}$$

Pak mohou nastat tři varianty:

1. $\nu^{(\mathrm{g})} < 0$, 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 Haberova-Boschova syntéza amoniaku
$$3\,\mathrm{H_2\,(g)} + \mathrm{N_2\,(g)} \;\rightarrow\; 2\,\mathrm{NH_3\,(g)} \qquad \nu^{(\mathrm{g})} = -2 \tag{7.18}$$
Jedná se sice o výrazně exotermickou reakci ($\Delta_\mathrm{r} H^\circ_\mathrm{m} = -107\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ 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. $\nu^{(\mathrm{g})} = 0$, 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
$$\mathrm{CO_2\,(g)} + \mathrm{H_2\,(g)} \;\rightarrow\; \mathrm{CO\,(g)} + \mathrm{H_2O\,(g)}$$
3. $\nu^{(\mathrm{g})} > 0$, 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

Vyšetřujme 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

$$n^{(\mathrm{g})} = n_{\mathrm{inert}} + \sum_{i=1}^{k^{(\mathrm{g})}} n_i$$

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 kapalné 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, kapalné 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 míti 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 ($n_{\mathrm{H_2},0} + n_{\mathrm{N_2},0} = 4\,\mathrm{mol}$). Maximální výtěžek $0{,}797/4 = 0{,}199$ nastává při stechiometrickém vstupním látkovém poměru vodíku ku dusíku rovném 3:1.

$n_{\mathrm{H_2},0}/\mathrm{mol}$	0,5	1	2	2,5	3	3,5
$n_{\mathrm{N_2},0}/\mathrm{mol}$	3,5	3	2	1,5	1	0,5
$n_{\mathrm{NH_3,rovn}}/\mathrm{mol}$	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 plynné 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 řešíme[9].

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 $\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}$. Ze vztahů (7.7), (7.8) a (7.9) plyne

$$\frac{\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}}{\boldsymbol{R}T} = -\ln K + \ln \prod_{i=1}^{k} a_i^{\nu_i} \tag{7.19}$$

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

$$\mathrm{Sn\,(l)} + \mathrm{H_2O\,(g)} \;\rightarrow\; \mathrm{SnO\,(s)} + \mathrm{H_2\,(g)}$$

[9] Na 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.

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 samostatnými kondenzovanými fázemi je plynná směs $H_2O + H_2$ 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

$$\frac{\Delta_r G_m}{\boldsymbol{R}T} = -\ln 0{,}435 + \ln \frac{0{,}35}{0{,}65} = 0{,}213$$

Protože hodnota $\Delta_r G_m$ je kladná, bude probíhat reakce zprava doleva, tedy redukce SnO (s) vodíkem. Reakce bude probíhat tak dlouho, dokud nebude splněna rovnovážná podmínka $\Delta_r G_m = 0$. Této podmínce vyhovují hodnoty $y_{H_2} = 0{,}303$ a $y_{H_2O} = 0{,}697$. 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. $\nu^{(g)} = 0$. ■

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

$$\begin{aligned} N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) &\rightarrow 2\,NH_3\,(g) \\ 2\,CO\,(g) &\rightarrow CO_2\,(g) + C\,(s) \\ FeO\,(s_1) + H_2\,(g) &\rightarrow Fe\,(s_2) + H_2O\,(g) \end{aligned}$$

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

$$a_i = \frac{n_i}{n^{(g)}} \frac{p}{p^{st}} = \frac{p_i}{p^{st}} \tag{7.20}$$

kde připomínáme, že symbolem $n^{(g)}$ 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

$$2\,\mathrm{CO}\,(\mathrm{g}) \;\rightarrow\; \mathrm{CO_2}\,(\mathrm{g}) + \mathrm{C}\,(\mathrm{s})$$

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 $\Delta_\mathrm{r}G^\ominus_\mathrm{m} = 56{,}93\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

Ze vztahu (7.9) plyne hodnota rovnovážné konstanty $K = 0{,}005\,15$. 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 $n^{(\mathrm{g})}$
$n^{(\mathrm{g})}$	1	$1-\xi$	

Ze vztahů (7.10) a (7.20) plyne

$$K = \frac{a_{\mathrm{CO_2}} a_\mathrm{C}}{{a_\mathrm{CO}}^2} = \frac{p^\mathrm{st} n^{(\mathrm{g})} n_{\mathrm{CO_2}}}{p\, {n_\mathrm{CO}}^2}$$

kde $a_\mathrm{C} = 1$. Z rovnic látkové bilance pak plyne rovnice

$$0{,}005\,15 = \frac{\xi(1-\xi)}{2(1-2\xi)^2}$$

kterou lze snadno převést na kvadratickou rovnici. Ta má ve fyzikálním intervalu $0 \le \xi \le 0{,}5$ 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 plynné směsi je právě ono optimální složení směsi CO a CO_2, které musí být vedeno potrubím, aby se zabránilo usazeninám sazí na jeho stěnách. V rovnovážné směsi už nedochází k chemické přeměně (v našem případě) plynné fáze, a tedy ani ke vzniku pevného uhlíku. Na jeden mol CO musíme tedy ve vstupní plynné směsi přidat $\xi/(1-2\xi) = 0{,}0107/(1-2\cdot 0{,}0107) = 0{,}0109$ mol CO_2. ■

7.5.3 Rozkladné reakce pevných látek

Při zahřívání řady pevných látek dochází k jejich rozkladu za vzniku plynných produktů. Pokud je produktem více než jedna plynná látka, pak plynná fáze sice zvětšuje během průběhu reakce své látkové množství, avšak složení plynné fáze se nemění, tj. nedochází k chemické přeměně uvnitř plynné fáze. Jako příklad uvažujme reakce

$$\mathrm{CaCO_3\,(s_1)} \;\rightarrow\; \mathrm{CaO\,(s_2)} + \mathrm{CO_2\,(g)} \tag{7.21}$$

nebo

$$\mathrm{NH_4Cl\,(s)} \;\rightarrow\; \mathrm{NH_3\,(g)} + \mathrm{HCl\,(g)} \tag{7.22}$$

kde na levé straně vystupuje pouze jedna kondenzovaná látka jako jediná vstupní látka. U první rozkladné reakce je v plynné fázi jen jedna látka a v případě rozkladu chloridu amonného jsou hodnoty molárních zlomků obou plynných látek během celého průběhu reakce stejné (v případě, že plynná fáze neobsahuje inertní složku, např. vzduch, pak jsou rovny jedné polovině).

Uvažujme reakci (7.21), kde $\mathrm{CaCO_3}$ 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

$$K = \frac{a_{\mathrm{CaO}}a_{\mathrm{CO_2}}}{a_{\mathrm{CaCO_3}}} = a_{\mathrm{CO_2}} = \frac{p_{\mathrm{CO_2}}}{p^{\mathrm{st}}} \tag{7.23}$$

kde K je rovnovážná konstanta reakce (7.21) a $p_{\mathrm{CO_2}}$ je parciální tlak $\mathrm{CO_2}$ v plynné fázi (např. ve vzduchu). Podíl tlaků na pravé straně nazýváme relativním parciálním tlakem $\mathrm{CO_2}$. Z výše uvedeného vztahu (7.19), který má v tomto případě tvar

$$\frac{\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}}{\boldsymbol{R}T} = -\ln K + \ln\frac{p_{\mathrm{CO_2}}}{p^{\mathrm{st}}}$$

lze snadno odvodit interpretaci této rovnovážné podmínky. Uvažujme na počátku pouze pevný $\mathrm{CaCO_3}$. Je-li relativní parciální tlak $\mathrm{CO_2}$ v plynné fázi menší než je hodnota rovnovážné konstanty K (tj. $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}} < 0$), pak dochází k rozkladu uhličitanu vápenatého (a tedy ke zvyšování parciálního tlaku $\mathrm{CO_2}$), dokud buď není dosaženo platnosti výše uvedené rovnovážné podmínky, nebo nedojde k úplnému rozkladu uhličitanu vápenatého. V případě, že relativní parciální tlak $\mathrm{CO_2}$ 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

$$K = \frac{a_{\mathrm{NH_3}} a_{\mathrm{HCl}}}{a_{\mathrm{NH_4Cl}}} = \frac{p_{\mathrm{NH_3}}}{p^{\mathrm{st}}} \frac{p_{\mathrm{HCl}}}{p^{\mathrm{st}}} = \left(\frac{p_{\mathrm{HCl}}}{p^{\mathrm{st}}}\right)^2 \tag{7.24}$$

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 kPa[11]. Ze vztahů (7.21) a (7.23) plyne, že rozkladná teplota uhličitanu vápenatého je taková teplota, pro kterou je $p_{\mathrm{CO_2}} = p^{\mathrm{st}}$, a tedy rovnovážná konstanta této rozkladné reakce je rovna jedné, tj. $\Delta_{\mathrm{r}} G^{\ominus}_{\mathrm{m}} = 0$ (viz (7.9)). Analogicky ze vztahů (7.22) a (7.24) plyne, že pro rozkladnou teplotu chloridu amonného platí $p_{\mathrm{NH_3}} + p_{\mathrm{HCl}} = p^{\mathrm{st}}$. Rozkladnou teplotu chloridu amonného můžeme tedy určit z rovnice $K(T) = 0{,}25 \implies \Delta_{\mathrm{r}} G^{\ominus}_{\mathrm{m}} = -\boldsymbol{R}T \ln 0{,}25$, 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.

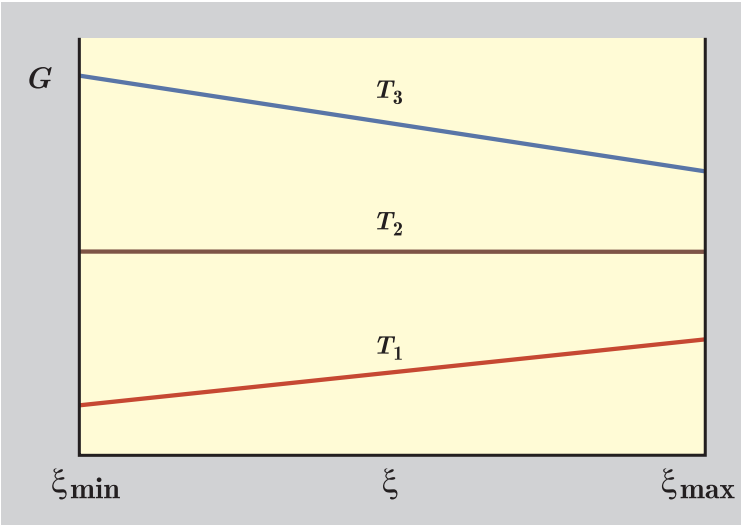
7.5.4 Reakce bez plynné fáze

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

$$\mathrm{Fe_3O_4\,(s_1) + Fe\,(s_2)} \;\rightarrow\; \mathrm{4\,FeO\,(s_3)} \tag{7.25}$$

[10] Normální rozkladná teplota je obdobou normální teploty varu kapaliny, tj. teploty, při které vře kapalina za atmosférického tlaku. I v tomto případě je tlak vznikajících par roven atmosférickému tlaku a dochází k fázové přeměně v celém objemu kapalné fáze. S rozkladnou teplotou pevné látky máme mnohem menší životní zkušenosti, protože se jedná obvykle o vysokou hodnotu. Normální rozkladná teplota $\mathrm{CaCO_3\,(s)}$ je 882 °C. Jednou z výjimek jsou cukrářské kvasnice $(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{CO_3}$ s rozkladnou teplotou 58 °C.

[11] V 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

$$K(T) = 1 \quad \text{což je ekvivalentní rovnici} \quad \Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}^\ominus(T) = 0 \tag{7.26}$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_T = \Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}^\ominus \tag{7.27}$$

Protože standardní reakční Gibbsova energie $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}^\ominus$ 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. $T = T_1$, $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}^\ominus > 0$. Gibbsova energie je rostoucí funkcí rozsahu reakce. Rovnovážný stav se realizuje v bodě $\xi = \xi_\mathrm{min}$.

2. $T = T_2$, $\Delta_r G_m^\ominus = 0$. 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. $T = T_3$, $\Delta_r G_m^\ominus < 0$. 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. Vypočtěte, při jaké teplotě mohou spolu koexistovat tři pevné fáze Fe, FeO a Fe_3O_4. 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 Fe_3O_4 a tři moly Fe. V termochemických tabulkách jste nalezli údaje uvedené v následující tabulce

látka	$\Delta_{sl} G_m^\ominus(800\,K)/(kJ\,mol^{-1})$	$\Delta_{sl} G_m^\ominus(900\,K)/(kJ\,mol^{-1})$
Fe (s)	0	0
FeO (s)	−211,76	−205,17
Fe_3O_4 (s)	−848,54	−818,45

Rovnice látkové bilance pro reakci (7.25) mají tvar

látka	počáteční stav	rovnovážný stav
Fe_3O_4	2	$2 - \xi$
Fe	3	$3 - \xi$
FeO	0	4ξ

kde rozsah reakce ξ leží v intervalu $\langle 0; 2\rangle$. Z dat uvedených v tabulce lze vypočítat standardní reakční Gibbsovu energii reakce (7.25) pro obě teploty

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_m^\ominus(800\,K) &= 4 \cdot (-211{,}76) - (-848{,}54) = 1{,}50\,kJ\,mol^{-1} \\
\Delta_r G_m^\ominus(900\,K) &= 4 \cdot (-205{,}17) - (-818{,}45) = -2{,}23\,kJ\,mol^{-1}
\end{aligned}$$

Z uvedených hodnot a předchozích úvah vyplývá, že při teplotě $T_1 = 800\,\mathrm{K}$ 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 $T_3 = 900\,\mathrm{K}$ se rovnovážný stav realizuje v bodě $\xi = 2\,\mathrm{mol}$ 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 $T_2 = 840\,\mathrm{K}$. ■

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 $p/(n^{(\mathrm{g})}\,p^{\mathrm{st}})$. Ze stavové rovnice ideálního plynu lze za tento člen dosadit výraz $\boldsymbol{R}T/(p^{\mathrm{st}}V)$. Řešením takto vzniklé rovnice získáme hodnotu rovnovážného rozsahu reakce, z ní spočteme hodnotu $n^{(\mathrm{g})}$ 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 $1\,\mathrm{dm}^3$. 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 NH_4Cl je 0,0187 mol. Z látkové bilance

látka	počáteční stav	rovnovážný stav	poznámka
NH_4Cl (s)	0,0187	$0{,}0187 - \xi$	nepřispívá do $n^{(g)}$
NH_3 (g)	0	ξ	
HCl (g)	0	ξ	
vzduch (g)	0,0416	0,0416	
$n^{(g)}$	0,0416	$0{,}0416 + 2\xi$	

a vztahu (7.16) plyne rovnovážná podmínka

$$0{,}0836 = \left(\frac{\boldsymbol{R}T}{p^{\mathrm{st}}V}\right)^2 \xi^2$$

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 NH_4Cl (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

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \tag{7.28}$$

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 iontů[12] 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 kapalné 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 ($^{[c]}$, 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 koncentracích[14] kyseliny octové $c_{\mathrm{kys},0} = 0{,}001$ a $0{,}01\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$.

Disociace kyseliny octové probíhá dle reakce

$$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+ \tag{7.29}$$

[12] H_3O^+ se nazývá **oxoniový** nebo **hydroniový** kation.

[13] Často 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.

[14] Někdy se v literatuře hovoří o analytické koncentraci.

a tedy rovnice látkové bilance mají tvar

látka	počáteční stav	rovnovážný stav
CH_3COOH	$c_{\mathrm{kys},0}$	$c_{\mathrm{kys},0}\,(1-\alpha)$
CH_3COO^-	0	$c_{\mathrm{kys},0}\alpha$
H^+	0	$c_{\mathrm{kys},0}\alpha$

(7.30)

kde α je stupeň disociace[15]. Rovnovážnou podmínku (7.10) lze pak zapsat jako

$$K = \frac{a_{CH_3COO^-}\,a_{H^+}}{a_{CH_3COOH}} = \frac{c_{CH_3COO^-}\,c_{H^+}}{c_{CH_3COOH}} \cdot \frac{1}{c^{\mathrm{st}}} = \frac{c_{\mathrm{kys},0}\,\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{c^{\mathrm{st}}} \tag{7.31}$$

Vynásobením levé i pravé strany výrazem $(1-\alpha)$ obdržíme kvadratickou rovnici pro neznámý stupeň přeměny α. Pro vstupní koncentraci $c_{\mathrm{kys},0} = 0{,}001\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ vyjde $\alpha = 0{,}124$ a pro $c_{\mathrm{kys},0} = 0{,}01\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ vyjde $\alpha = 0{,}041$. ■

V praxi se obvykle z důvodů jednoduchosti zápisu vynechává v rovnovážné podmínce standardní koncentrace $c^{\mathrm{st}} = 1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. Je ovšem nutno míti na paměti, že za koncentraci je nutné dosazovat v jednotkách $\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. 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

$$\mathrm{pH} = -\log a_{H^+}$$

jenž za předpokladu platnosti aproximace ideálního roztoku (viz odd. 7.2.3) a vztahu (7.13) přechází na

$$\mathrm{pH} = -\log \frac{c_{H^+}}{c^{\mathrm{st}}}$$

[15] Vliv disociace vody zde zanedbáváme, blíže viz následující oddíl.

Připomeňme, že symbolem log značíme dekadický logaritmus. Dále definujme **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

$$10^{-14} = \frac{a_{\mathrm{H^+}} a_{\mathrm{OH^-}}}{a_{\mathrm{H_2O}}} = c_{\mathrm{H^+}} c_{\mathrm{OH^-}} \frac{1}{(c^\mathrm{st})^2} \tag{7.32}$$

Protože v čisté vodě platí $c_{\mathrm{H^+}} = c_{\mathrm{OH^-}}$, je koncentrace vodíkových iontů při 25 °C rovna

$$c_{\mathrm{H^+}} = 10^{-7}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

Hodnota pH pro čistou vodu při teplotě 25 °C je tedy rovna sedmi. Je-li pH < 7, tj. koncentrace vodíkových iontů je větší než v čisté vodě, hovoříme o kyselém prostředí, 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 $0{,}01\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$? Protože kyselina chlorovodíková je silný elektrolyt, a tedy úplně disociuje na ionty, je pH rovno dvěma. Je-li vstupní koncentrace rovna $10^{-4}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$, pak pH je rovno čtyřem. Je-li však vstupní koncentrace rovna $10^{-9}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$, pak pH není devět ale sedm, neboť hlavním zdrojem $\mathrm{H^+}$ 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

$$\mathrm{HA} \;\rightarrow\; \mathrm{A^-} + \mathrm{H^+} \tag{7.33}$$

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

$$\mathrm{B} + \mathrm{H}^+ \rightarrow \mathrm{BH}^+ \tag{7.34}$$

spotřebovává. Jako příklad můžeme uvést roztok etylaminu ve vodě, tj. $\mathrm{B} = \mathrm{C_2H_5NH_2}$. 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

$$\mathrm{BH}^+ \rightarrow \mathrm{B} + \mathrm{H}^+$$

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 $0{,}01\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ a pokojové teplotě. Konstanta kyselosti (disociační konstanta konjugované kyseliny) je rovnovážnou konstantou reakce

$$\mathrm{C_2H_5NH_3^+} \rightarrow \mathrm{C_2H_5NH_2} + \mathrm{H}^+ \tag{7.35}$$

a její hodnota je rovna $1{,}6 \cdot 10^{-11}$.

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^+}.

látka	počáteční stav	rovnovážný stav
$\mathrm{C_2H_5NH_2}$	0,01	$0{,}01 - \xi$
$\mathrm{C_2H_5NH_3^+}$	0	ξ
H^+	0	c_{H^+}
OH^-	0	$\xi + c_{\mathrm{H}^+} \approx \xi$

V případě určení koncentrace OH^- jsme využili podmínku elektroneutrality roztoku

$$c_{\mathrm{OH}^-} = c_{\mathrm{C_2H_5NH_3^+}} + c_{\mathrm{H}^+}$$

Vzhledem k dostatečné vstupní koncentraci ethylaminu lze očekávat, že roztok bude zásaditý, a proto koncentraci vodíkového kationtu lze v této rovnici zanedbat, $c_{\mathrm{H}^+} \ll \xi$, což ovšem musíme později

ověřit z výsledné hodnoty. Koncentraci $c_{\mathrm{H^+}}$ však nelze zanedbat v rovnici pro rovnováhu. Vypočteme ji z rovnice (7.32):

$$c_{\mathrm{H^+}} = \frac{10^{-14}}{c_{\mathrm{OH^-}}} \approx \frac{10^{-14}}{\xi} \tag{7.36}$$

Nyní již máme všechny ingredience pro dosazení do rovnovážné podmínky (7.35)

$$1{,}6\cdot 10^{-11} = \frac{c_{\mathrm{C_2H_5NH_2}} \cdot c_{\mathrm{H^+}}}{c_{\mathrm{C_2H_5NH_3^+}}} \cdot \frac{1}{c^{\mathrm{st}}} = \frac{(0{,}01-\xi)\cdot 10^{-14}}{\xi^2}$$

Řešením této rovnice je $\xi = 2{,}21\cdot 10^{-3}$. Dosazením do rovnic látkové bilance a (7.36) získáme rovnovážné hodnoty

$$c_{\mathrm{C_2H_5NH_3^+}} = 2{,}21\cdot 10^{-3} \qquad c_{\mathrm{C_2H_5NH_2}} = 7{,}79\cdot 10^{-3} \qquad c_{\mathrm{H^+}} = 4{,}53\cdot 10^{-12}$$

Z poslední rovnice pak obdržíme pH=11,34. Dále je z uvedených hodnot zřejmé, že zanedbání koncentrace vodíkového kationtu v podmínce elektroneutrality 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 $c_{\mathrm{HA},0}$ je natolik malá, že dominantním zdrojem H^+ iontů je disociace vody (7.28). Rovnice látkové bilance pak mají tvar

látka	počáteční stav	rovnovážný stav
HA	$c_{\mathrm{HA},0}$	$c_{\mathrm{HA},0}(1-\alpha)$
H^+	10^{-7}	$10^{-7} + c_{\mathrm{HA},0}\alpha \approx 10^{-7}$
A^-	0	$c_{\mathrm{HA},0}\alpha$

kde α je stupeň disociace. Rovnovážný vztah (7.10) lze pak za této podmínky zapsat jako

$$K = \frac{a_{\mathrm{H^+}} a_{\mathrm{A^-}}}{a_{\mathrm{HA}}} = \frac{c_{\mathrm{H^+}} c_{\mathrm{A^-}}}{c_{\mathrm{HA}}} \cdot \frac{1}{c^{\mathrm{st}}} = \frac{10^{-7}\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{c^{\mathrm{st}}}$$

kterou upravíme do tvaru

$$K\, 10^7\, c^{\mathrm{st}} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad \text{pro} \qquad c_{\mathrm{HA},0} \to 0$$

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, Na_2SO_4, CH_3COONa atd.). Jakmile opustíme sloupec 1a v periodické tabulce prvků, dostáváme se do oblasti málo rozpustných solí, jako např. $BaSO_4$, $PbSO_4$, AgCl nebo $Zn_3(AsO_4)_2$. 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

$$\mathrm{K}_{\nu_\mathrm{K}}\mathrm{A}_{\nu_\mathrm{A}}\,(\mathrm{s}) \;\rightarrow\; \nu_\mathrm{K}\mathrm{K}^{(z_\mathrm{K})+} + \nu_\mathrm{A}\mathrm{A}^{(z_\mathrm{A})-} \tag{7.37}$$

kde K resp. A je symbol pro kationt resp. aniont, $\mathrm{K}^{(z_\mathrm{K})+}$ značí kationt o z_K kladných nábojích, $\mathrm{A}^{(z_\mathrm{A})-}$ aniont o z_A záporných nábojích. Symboly ν_K resp. ν_A značí stechiometrické koeficienty kationtu resp. aniontu. Protože roztok je navenek elektroneutrální, platí

$$\nu_\mathrm{K} z_\mathrm{K} = \nu_\mathrm{A} z_\mathrm{A}$$

[16] Jako v téměř každém pravidle i tady existují výjimky. Je to např. kyselina chlorná, kde $K = 5{,}6\cdot 10^{-8}$, či kyselina kyanovodíková, kde $K = 4{,}8\cdot 10^{-10}$.

Jako příklad můžeme uvést disociaci arseničnanu zinečnatého ve vodě

$$\mathrm{Zn_3(AsO_4)_2} \;\rightarrow\; 3\,\mathrm{Zn^{2+}} + 2\,\mathrm{AsO_4^{3-}}$$

Rovnovážná podmínka má pak tvar

$$K = \frac{(a_\mathrm{K})^{\nu_\mathrm{K}}\,(a_\mathrm{A})^{\nu_\mathrm{A}}}{a_{\,(\mathrm{s})}} = (c_\mathrm{K})^{\nu_\mathrm{K}}\,(c_\mathrm{A})^{\nu_\mathrm{A}} \cdot \frac{1}{(c^\mathrm{st})^\nu} \qquad \nu = \nu_\mathrm{K} + \nu_\mathrm{A} \tag{7.38}$$

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 látky, je aktivita $a_{(\mathrm{s})}$ 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 $\mathrm{BaSO_4}$ při 25 °C

a) v čisté vodě,
b) ve vodném roztoku NaCl o koncentraci 0,01 mol dm^{-3},
c) ve vodném roztoku $\mathrm{H_2SO_4}$ o koncentraci 0,01 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

$$\mathrm{BaSO_4} \;\rightarrow\; \mathrm{Ba^{2+}} + \mathrm{SO_4^{2-}}$$

Ze vztahu (7.38) plyne rovnovážná podmínka

$$10^{-10} = c_{\mathrm{Ba^{2+}}} \cdot c_{\mathrm{SO_4^{2-}}} \frac{1}{(c^\mathrm{st})^2} \tag{7.39}$$

Vezměme nejprve jako rozpouštědlo čistou vodu. Označíme-li symbolem ξ látkové množství rozpuštěného síranu v jednom litru roztoku, pak platí

$$c_{\mathrm{Ba^{2+}}} = \xi \qquad c_{\mathrm{SO_4^{2-}}} = \xi$$

Rovnovážná podmínka (7.39) pak má tvar

$$10^{-10} = \xi^2 \qquad \Longrightarrow \qquad \xi = 10^{-5}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

Rozpustnost $BaSO_4$ v čisté vodě při 25 °C je $1{,}0\cdot10^{-5}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$, tj. $2{,}33\cdot10^{-3}\,\mathrm{g\,dm^{-3}}$.

ad b) Jako druhý případ uvažujme 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) Uvažujme nyní, že síran barnatý rozpouštíme ve vodném roztoku kyseliny sírové o koncentraci $0{,}01\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. Protože kyselina sírová je silný a ve vodě dobře rozpustný elektrolyt, mají rovnice látkové bilance tvar[17]

látka	počáteční stav	rovnovážný stav
H_2SO_4	0,01	0
Ba^{2+}	0	ξ
SO_4^{2-}	0	$0{,}01+\xi$

V tomto případě očekáváme výrazně menší rozpustnost $BaSO_4$, neboť v roztoku je již přítomen jeden z produktů disociace této látky. Můžeme tedy psát $0{,}01+\xi\approx0{,}01$. Z rovnovážné podmínky (7.39)

$$10^{-10}=0{,}01\,\xi \tag{7.40}$$

plyne $\xi{=}1{,}0\cdot10^{-8}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. Rozpustnost síranu barnatého v uvažovaném vodném roztoku kyseliny sírové je tedy o tři řády nižší než v čisté vodě.[18] ■

[17] Disociace do druhého stupně ve skutečnosti není úplná.

[18] Jako 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 $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$.

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*.

7.7 *Chemická rovnováha v reálných systémech*

V této kapitole se budeme zabývat výpočtem chemické rovnováhy systémů, které se (při porovnání s dosud uvažovanými systémy) ve dvou důležitých bodech více přibližují reálným systémům. Zaprvé připustíme, že v systému může probíhat více než jedna chemická reakce a za druhé budeme uvažovat reálné chování fází.

7.7.1 *Rovnice látkové bilance ve složitějších případech*

Nejprve si znovu přečtěte obsah oddílu (7.1),který se zabýval případem, kdy v systému probíhá pouze jedna chemická reakce. V tomto jednoduchém případě byla chemická přeměna systému charakterizována jednou proměnnou ξ nazvanou rozsah reakce (někdy se též používá pojem *reakční koordináta*). V případě, že v systému probíhá R nezávislých reakcí, pak je chemická přeměna charakterizována R hodnotami ξ_r, $r = 1, 2, \ldots, R$, a rovnice látkové bilance mají obecný tvar (srovnej s (7.1))

$$n_i = n_{i,0} + \sum_{r=1}^{R} \nu_{ir}\xi_r \qquad n_i \geq 0 \qquad i = 1, 2, \ldots, k \tag{7.41}$$

kde n_i je aktuální látkové množství i-té látky, $n_{i,0}$ je látkové množství i-té látky na počátku a ν_{ir} je stechiometrický koeficient i-té látky v r-té reakci (stechiometrický koeficient ν_{ir} je kladný resp. záporný, jestliže se i-tá látka vyskytuje na pravé resp. levé straně $r-$té reakce). Symbolem k značíme celkový počet látek v systému. Samozřejmě připouštíme jen takové hodnoty ξ_r, kde $r = 1, 2, \ldots, R$, ze kterých vypočtená látková množství všech látek jsou nezáporná, tj. $n_i \geq 0$, kde $i = 1, 2, \ldots, k$. Později ukážeme, že podmínka nezápornosti látkového množství je důležitá v případě výpočtu chemické rovnováhy heterogenního systému.

Příklad. Uvažujme reakci methanu s vodní parou, kde ve vstupní směsi je látkový poměr methanu k vodní páře roven 5:2. Chemickou přeměnu systému můžeme popsat např. reakcemi

$$\begin{aligned} \mathrm{CH_4 + H_2O} &\rightarrow \mathrm{CO + 3\,H_2} \\ \mathrm{CH_4 + 2\,H_2O} &\rightarrow \mathrm{CO_2 + 4\,H_2} \end{aligned} \tag{7.42}$$

Rovnice látkové bilance mají tvar (viz obecný předpis (7.41))

látka	počáteční stav ($n_{i,0}$)	rovnovážný stav (n_i)
CH_4	5	$5 - \xi_1 - \xi_2$
H_2O	2	$2 - \xi_1 - 2\xi_2$
H_2	0	$3\xi_1 + 4\xi_2$
CO	0	ξ_1
CO_2	0	ξ_2
$n^{(g)}$	7	$7 + 2\xi_1 + 2\xi_2$

V případě, že chemická přeměna systému je charakterizována více než jednou chemickou reakcí, pak existuje více formálně různých zápisů chemických reakcí, které popisují chemickou přeměnu systému. Chemickou přeměnu systému z minulého příkladu můžeme též popsat reakcemi

$$\begin{aligned} CH_4 + H_2O &\rightarrow CO + 3\,H_2 \\ CO + H_2O &\rightarrow CO_2 + H_2 \end{aligned}$$

Rovnice látkové bilance mají tvar (viz též obecný předpis (7.41), kde místo proměnné ξ užíváme proměnnou η)

látka	počáteční stav ($n_{i,0}$)	rovnovážný stav (n_i)
CH_4	5	$5 - \eta_1$
H_2O	2	$2 - \eta_1 - \eta_2$
H_2	0	$3\eta_1 + \eta_2$
CO	0	$\eta_1 - \eta_2$
CO_2	0	η_2
$n^{(g)}$	7	$7 + 2\eta_1$

Obě vyjádření rovnic látkové bilance musí být pochopitelně identická. V tomto jednoduchém případě to plyne ze vztahů mezi oběma sadami rozsahů reakcí

$$\eta_1 = \xi_1 + \xi_2 \qquad \eta_2 = \xi_2$$

V případě, že v systému uvažujeme průběh více než jedné reakce, je obvykle výpočet rovnovážného stavu komplikovaný a je nutné použít složitější výpočetní techniky i znalosti numerických metod. Jestliže uvažujeme např. systém uvedený v minulém příkladu, pak rovnovážné podmínky (za předpokladu ideálního chování plynné směsi) mají tvar (viz oddíl 7.5.2)

$$
\begin{aligned}
K_1(T) &= \left[\frac{p}{n^{(\mathrm{g})}p^{\mathrm{st}}}\right]^2 \frac{n_{\mathrm{CO}}n_{\mathrm{H_2}}^3}{n_{\mathrm{CH_4}}n_{\mathrm{H_2O}}} = \left[\frac{p}{(7+2\xi_1+2\xi_2)p^{\mathrm{st}}}\right]^2 \frac{\xi_1(3\xi_1+4\xi_2)^3}{(5-\xi_1-2\xi_2)(2-\xi_1-2\xi_2)} \\
K_2(T) &= \left[\frac{p}{n^{(\mathrm{g})}p^{\mathrm{st}}}\right]^2 \frac{n_{\mathrm{CO_2}}n_{\mathrm{H_2}}^4}{n_{\mathrm{CH_4}}n_{\mathrm{H_2O}}^2} = \left[\frac{p}{(7+2\xi_1+2\xi_2)p^{\mathrm{st}}}\right]^2 \frac{\xi_2(3\xi_1+4\xi_2)^4}{(5-\xi_1-2\xi_2)(2-\xi_1-2\xi_2)^2}
\end{aligned}
$$

kde K_1 resp. K_2 je rovnovážná konstanta první resp. druhé reakce. Ke stanovení rovnovážného stavu za dané teploty a tlaku je v tomto případě nutné řešit soustavu dvou nelineárních rovnic pro dvě neznámé ξ_1 a ξ_2, přičemž je vhodné užít některou numerickou metodu, např. Newtonovu.

Někdy lze vystačit s jedním rozsahem reakce i v případě, že v systému probíhá více reakcí. Je tomu tak tehdy, jestliže chemická přeměna dle některých reakcí je úplná. Dokumentujme to na následujícím příkladě.

Příklad. Uvažujme zředěný vodný roztok kyseliny sírové a její disociaci ve dvou stupních

$$
\begin{aligned}
&(1) \qquad \mathrm{H_2SO_4} \rightarrow \mathrm{H^+} + \mathrm{HSO_4^-} \\
&(2) \qquad \mathrm{HSO_4^-} \rightarrow \mathrm{H^+} + \mathrm{SO_4^{2-}}
\end{aligned}
$$

Protože je kyselina sírová silným elektrolytem, tj. roztok neobsahuje nedisociovanou molekulu $\mathrm{H_2SO_4}$, je konverze první reakce stoprocentní ($\xi_1 = c_{\mathrm{kys},0}$) a tedy rovnice látkové bilance mají tvar ($\xi_2 = \xi$)

látka	počáteční stav ($c_{i,0}$)	1. stupeň (c_i)	2. stupeň (c_i)
$\mathrm{H_2SO_4}$	$c_{\mathrm{kys},0}$	0	0
$\mathrm{HSO_4^-}$	0	$c_{\mathrm{kys},0}$	$c_{\mathrm{kys},0} - \xi$
$\mathrm{SO_4^{2-}}$	0	0	ξ
$\mathrm{H^+}$	0	$c_{\mathrm{kys},0}$	$c_{\mathrm{kys},0} + \xi$

kde $c_{\mathrm{kys},0}$ je počáteční koncentrace kyseliny. V tomto případě užíváme látkové koncentrace jako bilanční proměnné, neboť objem kapalné fáze je během průběhu reakcí prakticky konstantní. ■

V termodynamice je důležitým a často užívaným pojmem **nezávislá složka** (*angl.* component)[19]. Nezávislé složky daného systému jsou látky, jejichž kombinací můžeme vytvořit libovolnou další látku z uvažovaného systému. Přesněji řečeno, daný systém má h nezávislých složek, jestliže jsou splněny dvě podmínky: (1) nelze napsat chemickou reakci, která by obsahovala jen nezávislé složky, (2) každou další látku v systému lze vyjádřit jako kombinaci nezávislých složek. Látky v systému se dělí na nezávislé složky a **odvozené látky**[20] (*angl.* noncomponents). Nezávislá složka je zobecněný chemický prvek a výše uvedená kombinace, kde odvozená látka je vyjádřena jako kombinace nezávislých složek, je zobecněnou slučovací reakcí. Je zřejmé, že zobecněné slučovací reakce obsahují nejvýše $h+1$ látek, neboť (jak již bylo řečeno výše) každou odvozenou látku lze vyjádřit jako kombinaci h nezávislých složek.

Příklad. Uvažujme systém obsahující alkany C1 až C5. Jedná se zřejmě o systém s dvěma nezávislými složkami a jako nezávislé složky můžeme zvolit např. methan a butan. Odvozené látky pak lze vyjádřit jako jejich lineární kombinaci. V uvažovaném případě se jedná o reakce

$$\begin{aligned} 2\,\mathrm{CH_4} + \mathrm{C_4H_{10}} &\rightarrow 3\,\mathbf{C_2H_6} \\ \mathrm{CH_4} + 2\,\mathrm{C_4H_{10}} &\rightarrow 3\,\mathbf{C_3H_8} \\ 4\,\mathrm{C_4H_{10}} &\rightarrow 3\,\mathbf{C_5H_{12}} + \mathrm{CH_4} \end{aligned}$$

kde odvozené látky jsou tučně vyznačeny. ■

Z definice nezávislé složky a odvozené látky plyne, že maximální počet nezávislých chemických reakcí v daném systému (označme symbolem $R_{\max}$) se rovná počtu odvozených látek, tj.

$$R_{\max} = k - h \tag{7.43}$$

kde k je počet látek v systému a h je počet nezávislých složek. Vztah (7.43) se nazývá **Gibbsovým stechiometrickým pravidlem**. Počet nezávislých složek je většinou roven počtu

[19] V česky psaném odborném textu se slovo *složka* často užívá jako synonymum pro slovo *látka*. Aby nedošlo k nedorozumění, tak se ještě užívá adjektivum *nezávislá*.

[20] Lze též nalézt označení *odvozená složka*.

chemických prvků, ze kterých jsou složeny látky v systému. Někdy však může být menší. Uvažujme systém složený z n-pentanu, izopentanu a neopentanu, tj. jedná se o izomery C_5H_{12}. Systém je generován dvěma chemickými prvky, ale počet nezávislých složek je roven jedné.

Podmínka nezápornosti látkového množství v (7.41) je důležitá v případě výpočtu chemické rovnováhy heterogenního systému. Zde si uvedeme jen jednoduchý příklad.

Příklad. Uvažujme konverzi vodního plynu, kde při vhodném složení vstupní směsi může dojít ke vzniku pevné fáze C(s). Chemickou přeměnu systému popisují dvě reakce

$$\begin{aligned} \mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} &\rightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \\ 2\,\mathrm{CO} &\rightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{C(s)} \end{aligned}$$

kde s výjimkou grafitu jsou všechny látky plynné. Rovnice látkové bilance mají tvar

látka	počáteční stav ($n_{i,0}$)	rovnovážný stav (n_i)	pozn.
CO	1	$1-\xi_1-2\xi_2$	
H_2O	α	$\alpha-\xi_1$	
CO_2	0	$\xi_1+\xi_2$	
H_2	0	ξ_1	
C(s)	0	ξ_2	nesčítáme do $n^{(g)}$
$n^{(g)}$	$1+\alpha$	$1+\alpha-\xi_2$	

kde ve vstupní směsi uvažujeme 1 mol CO a α mol vodní páry. Z podmínky $n_i \geq 0$ plyne

$$\xi_1 \geq 0 \qquad \xi_2 \geq 0 \qquad \xi_1 + 2\xi_2 \leq 1 \qquad \xi_1 \leq \alpha$$

Rovnovážné podmínky (viz oddíl 7.5.2, předpokládáme ideální chování plynné směsi)

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{a_{\mathrm{CO_2}} a_{\mathrm{H_2}}}{a_{\mathrm{CO}} a_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{n_{\mathrm{CO_2}} n_{\mathrm{H_2}}}{n_{\mathrm{CO}} n_{\mathrm{H_2O}}} = \frac{(\xi_1+\xi_2)\xi_1}{(1-\xi_1-2\xi_2)(\alpha-\xi_1)} \\ K_2 &= \frac{a_{\mathrm{C}(s)} a_{\mathrm{CO_2}}}{a_{\mathrm{CO}}^2} = \left(\frac{p_{\mathrm{rel}}}{n^{(g)}}\right)^{-1} \frac{n_{\mathrm{CO_2}}}{n_{\mathrm{CO}}^2} = \frac{(1+\alpha-\xi_2)(\xi_1+\xi_2)}{p_{\mathrm{rel}}(1-\xi_1-2\xi_2)^2} \end{aligned}$$

tvoří soustavu dvou nelineárních rovnic pro dvě neznámé ξ_1 a ξ_2. Připomeňme, že aktivita pevného uhlíku je rovna jedné. Symbolem K_1 resp. K_2 je označena rovnovážná konstanta první resp. druhé reakce a p_{rel}, $p_{\mathrm{rel}} = p/p^{\mathrm{st}}$, je relativní tlak. Výpočet byl proveden pro teplotu 1000 K a relativní tlak 20. Pro uvedenou teplotu platí K_1=1,35 a K_2=0,517. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce.

α	ξ_1	ξ_2	$\xi_{1,\mathrm{rov}}$	$\xi_{2,\mathrm{rov}}$
0,5	0,2004	0,2806	0,2004	0,2806
1	0,4350	0,1233	0,4350	0,1233
1,37	0,6174	0,0028	0,6174	0,0028
1,38	0,6224	−0,0004	0,6220	0
2	0,9361	−0,2060	0,7103	0
5	2,4981	−1,2212	0,8657	0
10	5,1341	−2,9288	0,9295	0

Pro $\alpha < 1{,}378$ rovnovážný systém obsahuje pevný uhlík a hodnoty ξ_1 a ξ_2 vypočtené řešením soustavy rovnic jsou rovnovážnými hodnotami. Pro $\alpha > 1{,}378$ je vypočtené řešení nefyzikálním řešením (vychází záporné látkové množství pevné fáze, $n_{\mathrm{C(s)}} = \xi_2$) a je nutné po dosazení $\xi_2 = 0$ řešit pouze první rovnici. Pozorného studenta asi napadne otázka, jak by postupoval ve složitějším případě, když v systému uvažujeme více fází. Jednoduchá odpověď neexistuje a řešení tohoto problému vyžaduje hlubší matematické znalosti. ■

7.7.2 *Vyjádření aktivity v reálných systémech*

Až dosud jsme užívali (viz odstavec 7.2.3 a vztahy 7.11, 7.12 a 7.13) pro vyjádření závislosti aktivity i-té složky na teplotě, tlaku a složení předpokladu ideálního chování plynné a kondenzované fáze. Z kap. 5.5 vyplývá následující modifikace výše citovaných vztahů

7.7.2.1 *Standardní stav č. 1 (°)*

Standardním stavem je čistá látka chovající se jako ideální plyn za teploty systému a při standardním tlaku[21] $p^{\mathrm{st}} = 101{,}325\,\mathrm{kPa}$. Pak platí

$$a_i = \frac{\varphi_i y_i p}{p^{\mathrm{st}}} = \frac{\varphi_i p_i}{p^{\mathrm{st}}} \tag{7.44}$$

kde y_i resp. p_i je molární zlomek resp. parciální tlak dané látky v plynné směsi a φ_i je fugacitní koeficient i-té plynné látky definovaný vztahem (5.52). Připomeňme, že fugacitní koeficienty

[21] V některé literatuře se uvažuje $p^{\mathrm{st}} = 100\,\mathrm{kPa}$.

jsou v obecném případě funkcí teploty, tlaku a složení plynné fáze. Opakujeme, že ve shodě s odd. 2.2.7.1 definujeme parciální tlak vztahem $p_i = y_i p$.

7.7.2.2 *Standardní stav č. 2 ($^\bullet$)*

Standardním stavem je čistá kondenzovaná látka za teploty systému (zde neuvádíme hodnotu tlaku, protože dle naší úmluvy na hodnotě tlaku u kondenzovaných látek nezáleží). Pak platí

$$a_i = \gamma_i x_i \tag{7.45}$$

kde x_i resp. γ_i je molární zlomek resp. aktivitní koeficient dané látky v kondenzovaném roztoku (viz 5.5.3). Aktivitní koeficienty jsou funkcí teploty a složení. Připomeňme že, standardní stav č. 2 se užívá u kondenzovaných látek, které za dané teploty mohou existovat jako čisté kondenzované látky. Při této volbě standardního stavu je aktivitní koeficient čisté kondenzované složky roven jedné. Z uvedeného vyplývá, že je-li kondenzovaná fáze tvořena pouze jednou látkou, pak aktivita této látky je jednotková.

7.7.2.3 *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 látková koncentrace (dále jen 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 (7.45). Pro rozpuštěnou látku volíme tzv. standardní stav nekonečného zředění (viz odstavce 5.5.4 a 5.5.5), kdy platí

$$a_i = \frac{\gamma_i c_i}{c^{\mathrm{st}}} \tag{7.46}$$

kde c_i resp. γ_i je koncentrace ($c^{\mathrm{st}} = 1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$) resp. aktivitní koeficient i-té látky v roztoku. Opět připomeňme, že standardní stav č. 3 volíme pro látky, které jsou v „malém“ množství rozpuštěny v kondenzovaném rozpouštědle a které za dané teploty buď neexistují jako čisté kondenzované látky (např. kyslík rozpuštěný v kapalném železe) nebo neexistují jako čisté látky

vůbec (např. ion Cl^- ve vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové). Při této volbě standardního stavu limituje aktivitní koeficient rozpuštěné látky k jedné, jestliže koncentrace *všech* rozpuštěných látek limitují k nule (tj. molární zlomek rozpouštědla limituje k jedné).

7.7.3 *Zředěné vodné roztoky elektrolytů*

V odd. 5.5.4 jsme rozebrali základní vztahy pro chemický potenciál, aktivitu a aktivitní koeficient iontů v silném (úplně disociovaném) elektrolytu. V odd. 5.5.5 jsme pak uvedli (a v odd. 13.7.2 odvodíme) vzorce, jak tyto veličiny pro nepříliš koncentrovaný elektrolyt vypočítat. Uvedené vzorce lze snadno rozšířit na případ slabého (částečně disociovaného) elektrolytu, jestliže si uvědomíme, že při výpočtu iontové síly (5.96) se sčítá jen přes ionty, tedy disociovaný podíl. Dále lze při výpočtech oprávněně považovat aktivitní koeficient nedisociovaného podílu roven jedné; nedisociovaná látka totiž neinteraguje dlouhodosahovými Coulombovými silami, které jsou příčinou značné neideality popsané Debyeovým-Hückelovým zákonem.

Výpočty zahrnující vliv neideálního chování roztoku jsou obvykle komplikované (máme-li k dispozici pouze jednoduchou kalkulačku), neboť aktivitní či střední aktivitní koeficienty obsahují neznámou koncentraci (resp. neznámý rozsah reakce) v exponentu. Výpočty se zjednoduší, pokud lze během průběhu reakce považovat iontovou sílu za konstantní. Ukažme to v následujícím příkladu.

Příklad. Vraťme se k příkladu v oddíle 7.5.9, kde jsme spočítali, že rozpustnost pevného $BaSO_4$ v čisté vodě i ve vodném roztoku NaCl o koncentraci 0,01 mol dm^{-3} je stejná. Tato neshoda s experimentální realitou byla dána tím, že jsme uvažovali ideální roztok. Rovnovážná podmínka (7.39) má správný tvar

$$10^{-10} = a_{\mathrm{Ba^{2+}}} \cdot a_{\mathrm{SO_4^{2-}}} = c_{\mathrm{Ba^{2+}}} \cdot c_{\mathrm{SO_4^{2-}}} \cdot \gamma_\pm^2 \cdot \frac{1}{(c^{\mathrm{st}})^2} \tag{7.47}$$

Protože koncentrace barnatého i síranového iontu je v obou roztocích stejná (označme ji symbolem ζ), má rovnovážná podmínka tvar

$$10^{-10} = \zeta^2 \cdot \gamma_\pm^2 \tag{7.48}$$

Oba roztoky se však výrazně liší iontovou silou. V prvním případě jsou v roztoku přítomny pouze vodíkové, hydroxylové (důsledek disociace vody), barnaté a síranové ionty. Jejich koncentrace je však velmi malá ($\zeta = 10^{-5}$ mol dm^{-3}), tedy iontová síla je prakticky nulová a tedy střední aktivitní koeficient je prakticky jednotkový. V druhém případě jsou v roztoku dominantně zastoupeny ionty Na^+ a Cl^-.

Iontová síla je rovna $(1^2 \cdot 0{,}01 + 1^2 \cdot 0{,}01)/2 = 0{,}01$ mol/kg a tedy podle (5.100)

$$\ln \gamma_\pm = -4 \cdot 1{,}17 \frac{\sqrt{0{,}01}}{1+\sqrt{0{,}01}} = -0{,}425 \quad \Longrightarrow \quad \gamma_\pm = 0{,}654$$

Dosazením do vztahu (7.48) snadno určíme, že rozpustnost $BaSO_4$ v uvedeném vodném roztoku chloridu sodného při 25 °C je $1{,}53 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}. Vyšší rozpustnost $BaSO_4$ ve vodném roztoku NaCl než v čisté vodě je v souladu s experimentální zkušeností. ■

7.7.4 *Reakce v plynné fázi*

Řada technologických procesů se realizuje za vysokého tlaku. Typickým příkladem je přímá syntéza amoniaku (7.2), kde rostoucí tlak posouvá rovnováhu směrem k produktu (viz oddíl 7.4.2). V případě velkého tlaku je obvykle nutné zahrnout vliv neideálního chování plynné směsi do výpočtu chemické rovnováhy systému. Známe-li stavové chování studované plynné směsi, pak metodami naznačenými v odstavci 5.5.2 lze stanovit závislost fugacitních koeficientů jednotlivých složek plynné směsi na teplotě, tlaku a složení směsi. To nám umožňuje stanovit (viz vztah (7.44)) aktivity plynných složek.

Příklad. Uvažujme konverzi vodního plynu

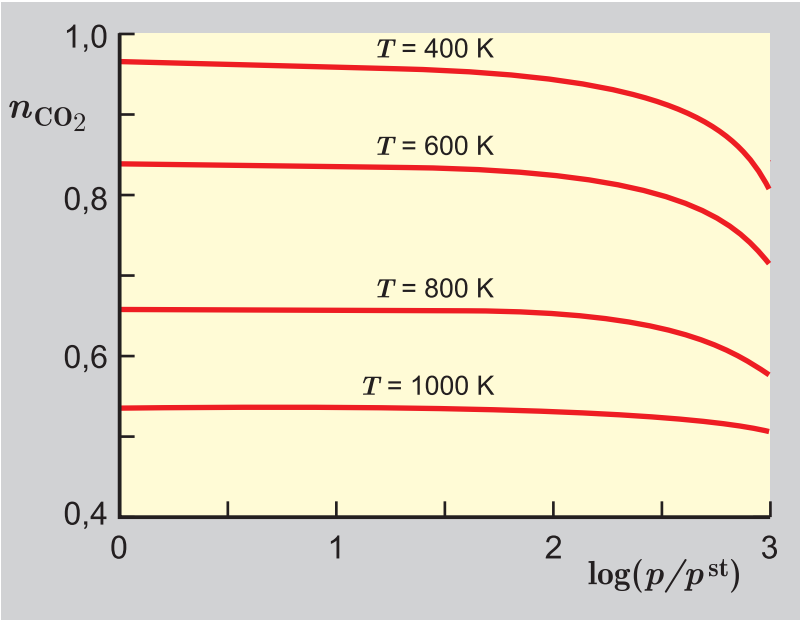
$$CO + H_2O \;\rightarrow\; CO_2 + H_2$$

s ekvimolární vstupní směsí. Pro rovnice látkové bilance platí

látka	počáteční stav ($n_{i,0}$)	rovnovážný stav (n_i)
CO	1	$1-\xi$
H_2O	1	$1-\xi$
CO_2	0	ξ
H_2	0	ξ

Rovnovážná podmínka má tvar

$$K(T) = \frac{a_{CO_2} a_{H_2}}{a_{CO} a_{H_2O}} = \frac{\varphi_{CO_2}\varphi_{H_2}}{\varphi_{CO}\varphi_{H_2O}} \cdot \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2}$$



Obr. 7.3: Závislost rozsahu reakce konverze vodního plynu na tlaku pro různé teploty.

Protože reakce probíhá v plynné fázi beze změny celkového látkového množství, je rozsah reakce ξ za předpokladu ideálního chování plynné fáze (tj. $\varphi_i \equiv 1$) nezávislý na tlaku a platí

$$\xi = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}} \qquad \text{(ideální plyn)}$$

Závislost složení na tlaku může být způsobena jen vlivem neideálního chování plynné fáze. Při výpočtu fugacitního koeficientu jednotlivých složek byl použit vztah (5.54), kde předpis pro výpočet parciálního molárního objemu $\overline{V}_i$ byl odvozen ze stavové rovnice van der Waalsova typu s jednoduchými směšovacími pravidly. Výsledky jsou v grafické formě uvedeny v obr. 7.3. Tlaková osa má logaritmické měřítko[22], tj. hodnotě dílku 3 odpovídá tlak 100 MPa, dílku 2 odpovídá tlak 10 MPa atd. Na vertikální osu se vynáší hodnota rozsahu reakce $\xi, \xi = n_{CO_2}$. Z obrázku je zřejmé, že vliv neideálního chování plynné směsi roste s rostoucím tlakem a klesá s rostoucí teplotou. ■

[22] Pro jednoduchost je zvolen standardní tlak $p^{st} = 100$ kPa.

7.7.5 *Reakce v kapalné fázi*

Kapalná fáze je často součástí heterogenního systému a kapalné látky se účastní heterogenních reakcí. Jako příklad uveďme heterogenní (plynná, kapalná i pevná fáze) systém tvořený látkami obsahující prvky Al, Ga, In, N a H, při jehož chemické přeměně vzniká polovodič typu (Al,Ga,In)N, což je pevný roztok nitridů hliníku, galia a india. V závislosti na volbě teploty, tlaku a vstupním složení se v tomto systému může vyskytnout i kapalná fáze Al+Ga+In, což je homogenní roztok kapalného hliníku, galia a india. Analogicky je tomu i např. u heterogenního systému, který obsahuje látky generované prvky Fe, Cr, Ni, H a O a který je důležitý při posouzení procesu zpracování železné rudy. V závislosti na reakčních podmínkách se v rovnovážném stavu může vyskytovat kapalný roztok Fe+Cr+Ni nebo roztok oxidů $FeO+Cr_2O_3+NiO$. Většinou je našim úkolem nalézt reakční podmínky, při kterých tyto kapalné roztoky nevznikají. Abychom toho dosáhli, musíme mít dobře popsané neideální chování kapalného roztoku, tj. znát teplotní a koncentrační závislost aktivitních koeficientů (7.45). U nezředěných roztoků volíme obvykle standardní stav čisté látky. Nejprve je nutno navrhnout model pro popis neideálního chování roztoku. V nejjednodušším případě to může být model regulárního roztoku (viz oddíl 5.5.3), kde molární dodatková Gibbsova energie má tvar

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{\boldsymbol{R}T} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{k} b_{ij}x_i x_j, \quad b_{ij} = b_{ji}, \quad b_{ii} = 0$$

a b_{ij} jsou obecně teplotně závislé parametry (např. $b_{ij} = b_{ij}^{(1)} + b_{ij}^{(2)}T$). Závislost dodatkové Gibbsovy energie kapalného roztoku na tlaku zanedbáváme. Předpisy pro aktivitní koeficienty pak získáme ze vztahů pro parciální molární dodatkové Gibbsovy energie

$$\overline{G_i^{\mathrm{E}}} = \left(\frac{\partial(nG^E)}{\partial n_i}\right)_{T,n_{j\neq i}} = \boldsymbol{R}T\,\ln\gamma_i \qquad i = 1, 2, \ldots, k$$

Lze dokázat, že v tomto případě platí

$$\boldsymbol{R}T\,\ln\gamma_i = (1 - x_i)\sum_{j=1}^{k} x_j b_{ji} \qquad i = 1, 2, \ldots, k$$

Hodnoty parametrů b_{ij} resp. $b_{ij}^{(1)}$ resp. $b_{ij}^{(2)}$ se určují tak, aby rozdíly mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami rovnovážného složení byly co nejmenší. Vzhledem k tomu, že aktivitní

koeficient je nelineární funkcí složení, a tedy i rozsahů uvažovaných reakcí, je numerické určení rovnovážného stavu velmi náročné a v tomto základním kurzu ho nebudeme provádět.

Aproximace ideálního roztoku (tj. jednotkových hodnot aktivitních koeficientů) vede až na výjimky k výrazné neshodě mezi vypočtenými a naměřenými rovnovážnými hodnotami. Často uváděným jednoduchým příkladem, který dokumentuje tuto skutečnost, je esterifikace karboxylové kyseliny alkoholem v kapalné fázi, např. esterifikace kyseliny octové ethanolem

$$\mathrm{CH_3COOH\,(l) + C_2H_5OH\,(l) \;\rightarrow\; CH_3COOC_2H_5\,(l) + H_2O\,(l)} \tag{7.49}$$

Příklad. Uvažujte esterifikační reakci (7.49) probíhající při teplotě 298 K. Porovnejte experimentálně získané výsledky s výsledky vypočtenými na základě aproximace ideálního roztoku. V tabulkách jste pro teplotu 298 K nalezli následující údaje $\Delta_{\mathrm{sl}}G^\circ$ (kJ/mol)

$CH_3COOH(l)$	$C_2H_5OH(l)$	$CH_3COOC_2H_5(l)$	$H_2O(l)$
kys	etoh	ester	voda
−389,55	−174,22	−332,87	−237,31

Ze vztahů uvedených v oddíle 7.3.2 plyne, že hodnota rovnovážné konstanty reakce (7.49) při teplotě 298 K je $K = 13{,}5$. Rovnovážná podmínka má výsledný tvar

$$13{,}5 = K_\gamma \frac{x_{\mathrm{ester}} x_{\mathrm{voda}}}{x_{\mathrm{kys}} x_{\mathrm{etoh}}} = K_\gamma \frac{n_{\mathrm{ester}} n_{\mathrm{voda}}}{n_{\mathrm{kys}} n_{\mathrm{etoh}}}$$

kde

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{\mathrm{ester}} \gamma_{\mathrm{voda}}}{\gamma_{\mathrm{kys}} \gamma_{\mathrm{etoh}}}$$

je člen obsahující aktivitní koeficienty látek. Uvažujeme-li ideální roztok, je tento člen roven jedné. Rovnice látkové bilance mají tvar

látka	počáteční stav ($n_{i,0}$)	rovnovážný stav (n_i)
kys	$n_{\mathrm{kys},0}$	$n_{\mathrm{kys},0} - \xi$
etoh	$n_{\mathrm{etoh},0}$	$n_{\mathrm{etoh},0} - \xi$
ester	0	ξ
voda	0	ξ

kde zřejmě platí $0 < \xi < \min(n_{\mathrm{kys},0}, n_{\mathrm{etoh},0})$. Dosazení těchto rovnic do výše uvedené rovnovážné podmínky vede za předpokladu ideálního roztoku na kvadratickou rovnici pro neznámou reakční koordinátu ξ. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce

$n_{\mathrm{kys},0}$	$n_{\mathrm{etoh},0}$	ξ^{exp}	ξ^{id}	$\Delta\xi$
1	0,05	0,049	0,050	0,001
1	0,18	0,171	0,177	0,006
1	0,5	0,414	0,469	0,055
1	1,0	0,667	0,786	0,119
1	2,0	0,858	0,939	0,081
1	8,0	0,966	0,990	0,024

První tři sloupce obsahují experimentální údaje pro teplotu 298 K. Předposlední sloupec obsahuje vypočtenou hodnotu reakční koordináty za předpokladu ideálního roztoku, tj. $K_\gamma = 1$. V posledním sloupci je pro snadnost náhledu uveden rozdíl mezi hodnotou vypočtenou za předpokladu ideálního roztoku a experimentální hodnotou. Z tabulky je zřejmé, že s výjimkou koncentračních krajů, kdy přebytek jedné vstupní látky způsobí téměř úplné zreagování druhé látky, je vliv aproximace ideálního roztoku značný. ■

Vše, co bylo řečeno o kapalných roztocích, se obecně vztahuje na kondenzované roztoky, tj. na kapalné a pevné roztoky. Pevné látky se často vyskytují i jako samostatné fáze (pak je jejich aktivita jednotková).

7.7.6 *Výpočet chemické rovnováhy velkého systému*

Až dosud jsme uvažovali, že v systému probíhá jedna či nejvýše dvě chemické reakce. V řadě průmyslových úloh je však chemická změna systému dána průběhem desítek ba i stovek nezávislých reakcí. Pro počet nezávislých reakcí R platí[23] Gibbsovo stechiometrické pravidlo (7.43). Uvažujme pro jednoduchost homogenní tj. jednofázový plynný systém obsahující k látek. Dosavadní způsob výpočtu chemické rovnováhy lze rozšířit následujícím způsobem. Rozdělme látky v systému na nezávislé složky (počet je roven h) a odvozené látky (počet je roven $R, R = k - h$). Pak napíšeme R zobecněných slučovacích reakcí, z nichž každá obsahuje právě jednu odvozenou látku. Rovnice látkové bilance budou obsahovat R reakčních koordinát $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_R$, a

[23] Pro jednoduchost zápisu píšeme R místo $R_{\max}$.

z termochemických dat vypočteme pro uvažovanou teplotu hodnoty rovnovážných konstant $K_1, K_2, \ldots, K_R$. Rovnovážné podmínky tvoří soustavu R nelineárních rovnic pro R neznámých reakčních koordinát. Lze ukázat, že tato soustava rovnic může mít řadu nepříjemných numerických vlastností, a proto tuto tzv. **stechiometrickou metodu** není vhodné použít pro vyšší hodnoty R. Metoda se nazývá stechiometrická, neboť soustava R rovnovážných podmínek obsahuje stechiometrické koeficienty, které bylo nutné předtím určit napsáním všech uvažovaných nezávislých reakcí.

Nevhodnost stechiometrické metody k určení chemické rovnováhy velkého systému se poprvé ukázala ve čtyřicátých letech minulého století při výpočtu složení plynů opouštějících trysky raketového motoru. Od té doby se datuje počátek vývoje tzv. **nestechiometrické metody**. Základním rysem nestechiometrické metody je užití **nestechiometrického vyjádření rovnic látkové bilance**. Ukažme si to na příkladě.

Příklad. Uvažujme plynný systém, ve kterém probíhá hydrogenace směsi acetylenu a etylenu

$$\{C_2H_2, C_2H_4, H_2\} \;\rightarrow\; \{C_2H_2, C_2H_4, H_2, C_2H_6, CH_4, C_3H_8, \text{n-}C_4H_{10}, \text{iso-}C_4H_{10}\} \tag{7.50}$$

přičemž v první závorce jsou uvedeny vstupní látky a v druhé závorce pak látky, které uvažujeme v rovnovážném stavu. Z Gibbsova stechiometrického pravidla (7.43) plyne, že chemickou přeměnu systému popisuje průběh šesti nezávislých reakcí. Nestechiometrické vyjádření rovnic látkové bilance je založeno na skutečnosti, že dáme-li na počátku do uzavřeného systému β mol daného chemického prvku, pak tento prvek se sice během chemické přeměny systému může vyskytovat v různých látkách, ale jeho celkové látkové množství musí být stále rovno hodnotě β. Uvažujme systém (7.50), kde na počátku je např. 1 mol C_2H_2, 2 mol C_2H_4 a 3 mol H_2. Do systému tedy dodáváme 6 mol atomárního uhlíku a 16 mol atomárního vodíku. Dejme látkám v druhé závorce postupně pořadová čísla 1,2,3,... Nestechiometrické vyjádření rovnic látkové bilance má pak tvar

$$2n_1 + 2n_2 + \quad 2n_4 + \; n_5 + 3n_6 + \; 4n_7 + \; 4n_8 \;=\; 6 \tag{7.51}$$

$$2n_1 + 4n_2 + 2n_3 + 6n_4 + 4n_5 + 8n_6 + 10n_7 + 10n_8 \;=\; 16 \tag{7.52}$$

a první resp. druhá rovnice požaduje konstantní látkové množství uhlíku resp. vodíku v systému. Všimněte si, že počet rovnic látkové bilance závisí na počtu chemických prvků, které generují systém, ale nikoliv na počtu látek. V obecném (heterogením) případě je soustava bilančních rovnic doprovázena požadavkem nezápornosti látkového množství

$$n_i \;\geq\; 0 \qquad i = 1, 2, 3, \ldots \tag{7.53}$$

Odvoďme nyní rovnovážné podmínky pro případ, že chemická přeměna probíhá v ideálním plynném systému. Ze vztahů (7.6) a (7.11) vyplývá

$$\begin{aligned} G &= \sum_{i=1}^{k} n_i \left(\mu_i^\circ + \boldsymbol{R}T \ln \frac{n_i p}{n p^{\mathrm{st}}}\right) = \boldsymbol{R}T \sum_{i=1}^{k} n_i(\omega_i + \ln n_i - \ln n) \\ &= \boldsymbol{R}T \left[\sum_{i=1}^{k} n_i(\omega_i + \ln n_i) - n \ln n\right] \end{aligned}$$

kde

$$\omega_i = \frac{\mu_i^\circ}{\boldsymbol{R}T} + \ln \frac{p}{p^{\mathrm{st}}}$$

k je počet látek v systému a n je celkové látkové množství plynné fáze. Nalezení chemické rovnováhy systému (7.50) se shora uvedeným vstupním složením je za dané teploty T a tlaku p tedy ekvivalentní nalezení bodu minima funkce $Q = G/(\boldsymbol{R}T)$

$$Q = \sum_{i=1}^{8} n_i(\omega_i + \ln n_i) - n \ln n$$

na množině bodů splňujících rovnice látkové bilance (7.51) a (7.52) a nerovnice (7.53). ■

Všimněme si, že vliv vstupního složení na výsledek je dán pouze pravou stranou rovnic látkové bilance (7.51) a (7.52). *Chemická rovnováha závisí na celkovém látkovém množství jednotlivých chemických prvků, avšak nikoliv na tom, ve kterých látkách jsou tyto prvky ve vstupní směsi obsaženy.* Z hlediska výpočtu chemické rovnováhy je tedy jedno, zda na počátku je 1 mol C_2H_2, 2 mol C_2H_4 a 3 mol H_2 nebo např. 3 mol C_2H_2 a 5 mol H_2.

Nestechiometrickým metodám se často říká **metody minimalizace Gibbsovy energie**. Lze ukázat, že pro výpočet chemické rovnováhy velkých systémů jsou mnohem vhodnější než stechiometrické metody. Podrobnější popis těchto metod je mimo možnosti těchto skript, neboť (zvláště v případě heterogenního systému) vyžaduje znalosti matematiky, které přesahují rámec základního kurzu.

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. Studiem 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 zvnějšku (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 nabité hmotné částice, které se v elektrickém poli pohybují ve vzájemně protichůdných směrech, pro něž Faraday zavedl označení **ionty**[1] (kladně nabité **kationty** a záporně nabité **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

$$\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + Zn\,(s) \;\rightarrow\; Cu\,(s) + Zn^{2+}\,(aq)} \tag{8.1}$$

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 $z = +2$).

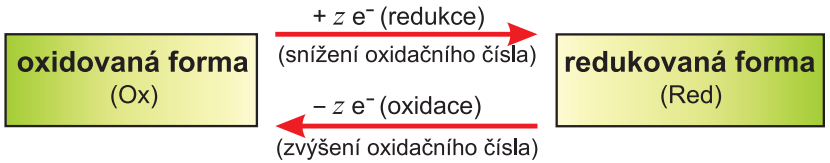
[1] Jednotné číslo může být *ion* i *iont*.

Každá redox reakce může být zapsána jako *součet* dvou dílčích reakcí, které ukazují odnímání elektronů (oxidace) a přijetí elektronů (redukce). Např.

$$\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^-} \;\rightarrow\; \mathrm{Cu\,(s)} \qquad \text{(redukce)}, \tag{8.2}$$

$$\mathrm{Zn\,(s)} \;\rightarrow\; \mathrm{Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-} \qquad \text{(oxidace)}. \tag{8.3}$$

Oba děje je tedy možno vyjádřit schématem (z je počet převáděných elektronů)



Podle zavedené konvence je zvykem psát obě dílčí reakce redukčně,

$$\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^-} \;\rightarrow\; \mathrm{Cu\,(s)} \tag{8.4}$$

$$\mathrm{Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-} \;\rightarrow\; \mathrm{Zn\,(s)} \tag{8.5}$$

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 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,

$$\mathrm{Red_1} \;\rightarrow\; \mathrm{Ox_1} + z\,\mathrm{e^-} \tag{8.6}$$

na druhé elektrodě – **katodě** – probíhá redukce,

$$\mathrm{Ox_2} + z\,\mathrm{e^-} \;\rightarrow\; \mathrm{Red_2} \tag{8.7}$$

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

$$Q = I\tau \tag{8.8}$$

K elektrodové přeměně jedné částice o mocenství z je zapotřebí náboje $z\boldsymbol{e}$ ($\boldsymbol{e}$ je náboj elektronu). K elektrodové přeměně jednoho molu částic o mocenství z je pak zapotřebí náboje $z\boldsymbol{e} \cdot \boldsymbol{N}_\mathbf{A}$. Součin $\boldsymbol{e}\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$ – náboj jednoho molu elektronů – se nazývá **Faradayova konstanta**:

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{e}\boldsymbol{N}_\mathbf{A} = 96\,485\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$$

Nábojem Q lze tedy vyloučit látkové množství

$$n = \frac{m}{M} = \frac{I\tau}{z\boldsymbol{F}} \tag{8.9}$$

Faradayovy pokusy se týkaly elektrodových dějů, při nichž se látky na elektrodách vylučovaly a bylo je možno přímo vážit, tj. např.

$$\mathrm{Ag^+(aq) + e^- \;\rightarrow\; Ag\,(s)} \tag{8.10}$$

nebo

$$\mathrm{Cr^{3+}(aq) + 3\,e^- \;\rightarrow\; Cr\,(s)}$$

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.

$$\mathrm{M^{z_1+}(aq) + (z_1 - z_2)\,e^- \;\rightarrow\; M^{z_2+}(aq)} \qquad (z = z_1 - z_2) \tag{8.11}$$

např.

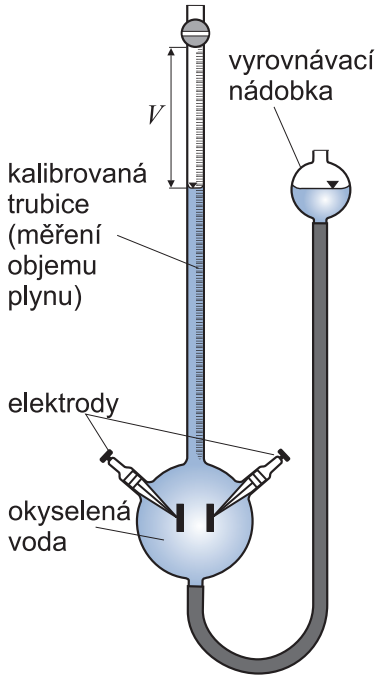
$$\begin{aligned} \mathrm{Fe^{3+}(aq) + e^-} &\rightarrow \mathrm{Fe^{2+}(aq)} && (z = 3 - 2 = 1) \\ \mathrm{Sn^{4+}(aq) + 2\,e^-} &\rightarrow \mathrm{Sn^{2+}(aq)} && (z = 4 - 2 = 2) \end{aligned}$$

8.2.1.1 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:
$$Q = I\tau = \frac{m_{\mathrm{Ag}}\boldsymbol{F}}{M_{\mathrm{Ag}}}$$
2. **Coulometr na měď** bývá tvořen měděnými deskovými anodami, mezi nimiž je v okyseleném roztoku síranu měďnatého s přídavkem ethanolu[2] umístěna měděná desková katoda. Velikost náboje, který projde coulometrem za určitý čas, se vypočítá z hmotnosti mědi vyloučené podle reakce (8.2) na katodě:
$$Q = I\tau = 2\,\frac{m_{\mathrm{Cu}}\boldsymbol{F}}{M_{\mathrm{Cu}}}$$
3. **Coulometr na třaskavý plyn**, v němž se elektrickým proudem rozkládá okyselená voda. Děje probíhající při průchodu proudu mohou být popsány rovnicemi
$$\begin{array}{rcl} \mathrm{H_2O\,(l)} & \rightarrow & \mathrm{H^+\,(aq) + OH^-\,(aq)} \\ \mathrm{H^+\,(aq) + e^-} & \rightarrow & \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2\,(g)} \\ \mathrm{OH^-\,(aq)} & \rightarrow & \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2O\,(l)} + \frac{1}{4}\,\mathrm{O_2\,(g) + e^-} \\ \hline \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2O\,(l)} & \rightarrow & \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2\,(g)} + \frac{1}{4}\,\mathrm{O_2\,(g)} \end{array}$$
Průchodem náboje 1 $\boldsymbol{F}$ se tedy rozloží $\frac{1}{2}$ molu vody a vznikne $\frac{3}{4}$ molu plynné 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
$$Q = I\tau = \frac{n}{0{,}75}\boldsymbol{F} = \frac{pV}{0{,}75\,\boldsymbol{R}T}\,\boldsymbol{F}$$

[2] Ethanol 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. Bublinky vynášejí suspendované částice na povrch, odkud jsou mechanicky odstraňovány.

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. Přechod náboje určitého znaménka z fáze do fáze je vždy doprovázen přechodem stejného množství náboje opačného znaménka. Při takovém ději nedochází k porušení podmínky elektroneutrality 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.

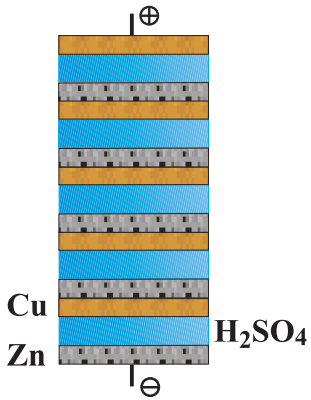
Přeměna chemické energie na energii elektrickou je známa přinejmenším od dob Luigiho Galvaniho (1791), Alessandra Volty (1800) a Humphry Davyho (1802). Prvním podnětem byly známé Galvaniho pokusy (v preparovaných žabích svalech dochází k záchvěvům, jestliže se současně dotknou kovové mědi a železa, které 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:

$$\text{Au, Ag, Hg, Cu, Sb, Sn, Cd, Zn} \tag{8.12}$$

Souvislost mezi produkcí elektrické energie a dějem, při kterém se tato energie uvolňuje, byla však objasněna mnohem později.

Zařízení, které může konat elektrickou práci na úkor energie systému při chemických nebo koncentračních změnách, které v něm probíhají, se nazývá **galvanický článek**. Elektrická



Obr. 8.2: Schematické znázornění Voltova sloupu

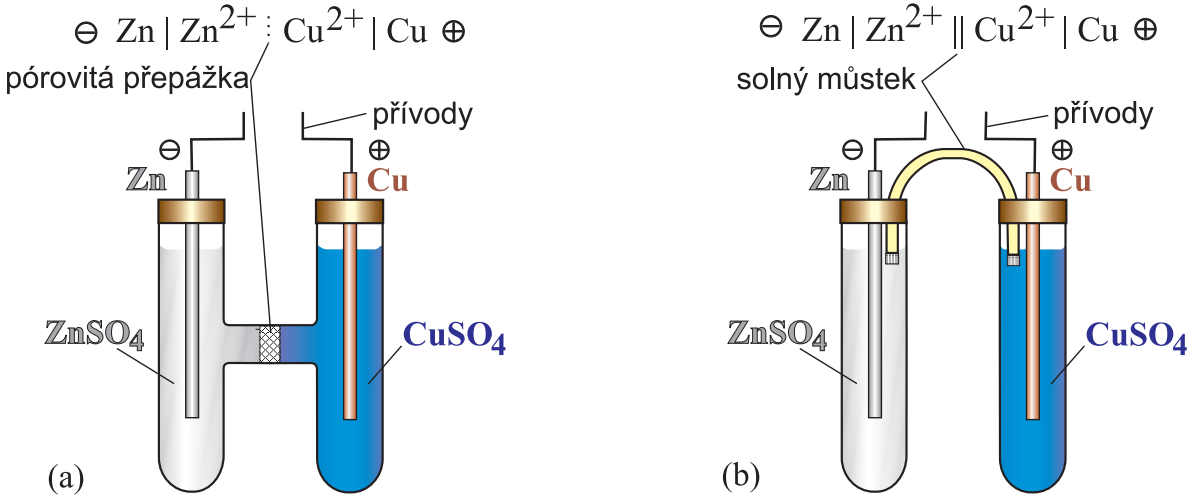
Tabulka 8.1: Příklady hodnot standardních elektrodových potenciálů (srovnej s Voltovou řadou napětí (8.12))

Elektroda	$E^\ominus$/V	Elektroda	$E^\ominus$/V	Elektroda	$E^\ominus$/V
$Au^{3+}\,\vert\,Au$	+1,498			$Pb^{2+}\vert\,Pb$	−0,126
$Ag^{+}\,\vert\,Ag$	+0,799			$Fe^{2+}\,\vert\,Fe$	−0,441
$Hg^{2+}\,\vert\,Hg$	+0,854	$H^{+}\,\vert\,H_2$	0	$Zn^{2+}\vert\,Zn$	−0,763
$Hg_2^{2+}\,\vert\,Hg$	+0,799			$Na^{+}\,\vert\,Na$	−2,714
$Cu^{2+}\,\vert\,Cu$	+0,337			$Li^{+}\,\vert\,Li$	−3,045

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 oxiduje),
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 běž-



Obr. 8.3: Schéma Daniellova článku: a) s kapalinovým rozhraním, b) se solným můstkem

ných 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, KNO_3 nebo NH_4NO_3). 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)
$\vert$	fázové rozhraní	$\vdots$	kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka)
$\Vert$	solný můstek	$\vdots\vdots$	polopropustná membrána

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 Daniellův (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),

$$\mathrm{Cu^{2+}\,(aq) + 2\,e^-} \;\rightarrow\; \mathrm{Cu\,(s)}$$

na zinkové elektrodě k oxidaci (8.3),

$$\mathrm{Zn\,(s)} \;\rightarrow\; \mathrm{Zn^{2+}(aq) + 2\,e^-}$$

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 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 elektrody[3]:

$$E = E_{\text{pravý}} - E_{\text{levý}} \tag{8.13}$$

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

8.3.2.1 Definice standardního redukčního potenciálu

Za referenční elektrodu byla zvolena **vodíková elektroda**

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}\,(p_{\mathrm{H_2}})\,|\,\mathrm{H^+}\,(\mathrm{aq}) \tag{8.14}$$

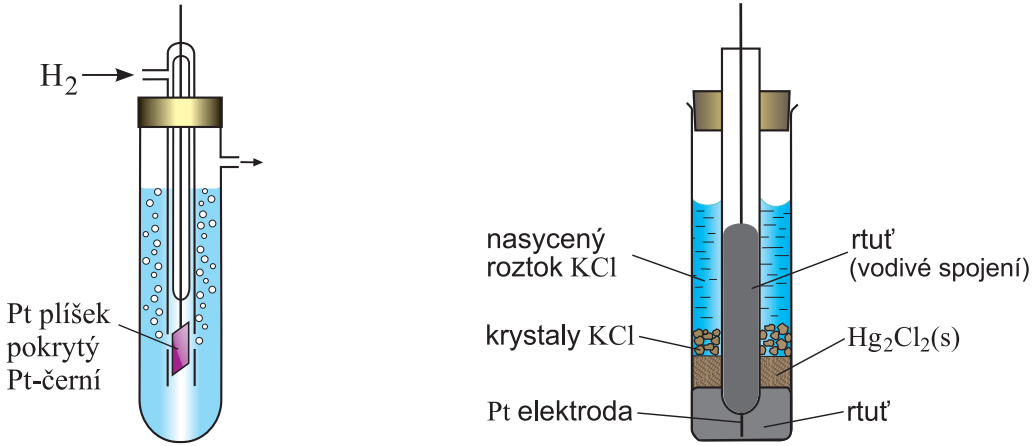
Na vodíkové elektrodě (obr. 8.4) se ustavuje rovnováha mezi vodíkem a vodíkovými ionty v roztoku,

$$\mathrm{H^+} + \mathrm{e^-} \;\rightarrow\; \tfrac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(\mathrm{g}) \tag{8.15}$$

zprostředkovaná platinovou elektrodou (drátek nebo plíšek), povlečenou platinovou černí[4]. Okolo plíšku je pod určitým tlakem probubláván plynný vodík. Platinová čerň má dvojí úlohu:

[3] Tento 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.

[4] Získá se elektrolytickým vyloučením platiny z kyselého roztoku chloridu platičitého.



Obr. 8.4: Schéma poločlánku tvořeného elektrodou vodíkovou (vlevo) a kalomelovou (vpravo)

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. pH = 0 (odpovídá přibližně 1,2 mol dm^{-3} HCl). Standardní vodíkové elektrodě byla konvencí přisouzena hodnota $E^{\ominus} = 0$ 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 ($p_{H_2} = 101{,}325$ kPa, $a_{H^+} = 1$), jejíž potenciál je podle konvence roven nule:

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \frac{(a_{H_2})^{1/2}}{a_{H^+}} \\ &\approx -\frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{p_{H_2}}{p^{st}} + \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln a_{H^+} \left(= -\frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{p_{H_2}}{p^{st}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \cdot \mathrm{pH} \cdot \ln 10 \right) \end{aligned} \tag{8.16}$$

Pro plynný vodík byl zvolen standardní stav ideální plyn při standardním tlaku ($^\circ$). Pro jeho aktivitu platí $a_{H_2} = p_{H_2}/p^{st}$. Pro vodíkové ionty je aplikován standardní stav nekonečného zředění na bázi $c^{st} = 1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ ([c]) a považujeme-li aktivitní koeficient za jednotkový, je $a_{H^+} = c_{H^+}/c^{st}$.

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 mol dm^{-3}, 1 mol dm^{-3} nebo nasycený roztok (obr. 8.4). Na kalomelové elektrodě probíhá reakce

$$\mathrm{Hg_2Cl_2\,(s) + 2\,e^- \;\rightarrow\; 2\,Hg\,(l) + 2\,Cl^-}$$

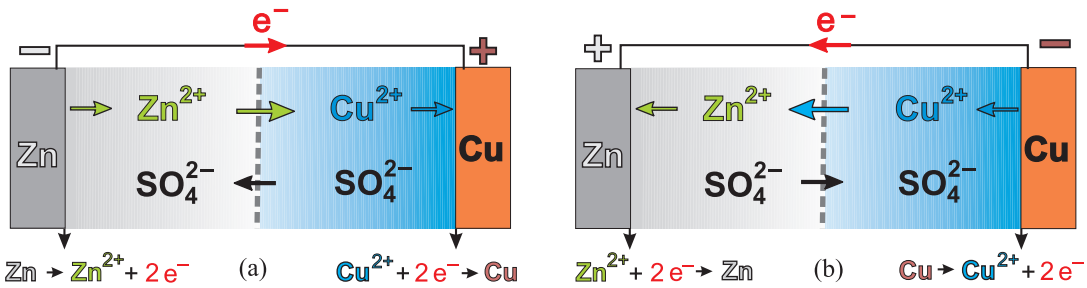
a její potenciál je dán vztahem (viz Nernstova rovnice (8.24))

$$E = E^{\ominus}_{\mathrm{Hg_2Cl_2|Hg|Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{a^2_{\mathrm{Hg}} \cdot a^2_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{Hg_2Cl_2}}} \approx E^{\ominus}_{\mathrm{Hg_2Cl_2|Hg|Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \frac{c_{\mathrm{Cl^-}}}{c^{\mathrm{st}}}$$

8.3.2.2 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 nejrůznější reakční entalpie a tabelují se pouze entalpie slučovací, není nutná ani tabelace všech hodnot $E^{\ominus}$ pro ohromný počet dosud proměřených článků a tabelují se standardní redukční potenciály (tab. 8.1), z nichž je možno vypočítat $E^{\ominus}$ jakéhokoliv článku jako

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}_{\text{pravý}} - E^{\ominus}_{\text{levý}} \tag{8.17}$$



Obr. 8.5: Rozhraní dvou různých elektrolytů

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

$$\nu_\mathrm{B}\,\mathrm{B} + \nu_\mathrm{C}\,\mathrm{C} \;\rightarrow\; \nu_\mathrm{L}\,\mathrm{L} + \nu_\mathrm{M}\,\mathrm{M} \tag{8.18}$$

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 4.24),

$$\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m} = W_\mathrm{el} \qquad [T, p] \tag{8.19}$$

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 $Q = z\boldsymbol{F}$, je elektrická práce $W_\mathrm{el} = -z\boldsymbol{F}E$ (znaménko je mínus, neboť systém *koná* práci) a platí

$$\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m} = -z\boldsymbol{F}E \tag{8.20}$$

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 $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m} < 0$). 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

$$\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m} = \Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}^\ominus + \boldsymbol{R}T \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \qquad [T, p] \tag{8.21}$$

kde a_i jsou aktivity jednotlivých výchozích látek ($i = \mathrm{B}, \mathrm{C}$) a produktů ($i = \mathrm{L}, \mathrm{M}$) v *okamžitém* stavu, ν_i stechiometrické koeficienty (připomeňme si, že podle konvence jsou stechiometrické koeficienty výchozích složek v anulované chemické rovnici záporné, produktů kladné), $\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}^\ominus$ je standardní reakční Gibbsova energie, pro níž platí

$$\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}^\ominus = -\boldsymbol{R}T \ln \prod_i a_{i,\mathrm{rovn}}^{\nu_i} = -\boldsymbol{R}T \ln K \tag{8.22}$$

kde $a_{i,\mathrm{„rovn}}$ jsou aktivity jednotlivých složek v rovnovážném stavu, a K je rovnovážná konstanta. Dělením rovnice (8.21) výrazem $(-z\boldsymbol{F})$ a spojením s rovnicí (8.20)

$$\underbrace{\frac{\Delta_\mathrm{r} G}{(-z\boldsymbol{F})}}_{E} = \underbrace{\frac{\Delta_\mathrm{r} G_\mathrm{m}^\ominus}{(-z\boldsymbol{F})}}_{E^\ominus} + \frac{\boldsymbol{R}T}{(-z\boldsymbol{F})} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \tag{8.23}$$

dostaneme **Nernstovu rovnici**[5],

$$E = E^\ominus - \frac{\boldsymbol{R}T}{z\boldsymbol{F}} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \tag{8.24}$$

Pro Daniellův článek v uspořádání se solným můstkem má Nernstova rovnice tvar:

$$\begin{aligned} E = E_\text{pravý} - E_\text{levý} &= E^\ominus_{\mathrm{Cu^{2+}\,|\,Cu}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \cdot \ln \frac{a_\mathrm{Cu}}{a_{\mathrm{Cu^{2+}}}} - \left(E^\ominus_{\mathrm{Zn^{2+}\,|\,Zn}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \cdot \ln \frac{a_\mathrm{Zn}}{a_{\mathrm{Zn^{2+}}}} \right) \\ &\approx \underbrace{(E^\ominus_{\mathrm{Cu^{2+}\,|\,Cu}} - E^\ominus_{\mathrm{Zn^{2+}\,|\,Zn}})}_{E^\ominus} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \cdot \ln \frac{c_{\mathrm{Zn^{2+}}}}{c_{\mathrm{Cu^{2+}}}} \end{aligned} \tag{8.25}$$

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

[5] Rovnice původně odvozená Nernstem obsahovala koncentrace, nikoliv aktivity.

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 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}$ a tedy také E nulové – říkáme, že článek je vybitý. Aktivity jednotlivých složek pak nabudou svých rovnovážných hodnot a platí

$$E^{\ominus} = \frac{\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{-z\boldsymbol{F}} = \frac{-\boldsymbol{R}T\,\ln K}{-z\boldsymbol{F}} = \frac{\boldsymbol{R}T}{z\boldsymbol{F}}\,\ln K \tag{8.26}$$

kde $E^{\ominus}$ 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 ($a_i = 1$, $E = E^{\ominus}$).

8.4 *Typy elektrod*

V bakalářském kurzu fyzikální chemie jsme se dozvěděli o existenci galvanických článků, které umožňují konat elektrickou práci na úkor změny energie systému při chemických nebo koncentračních změnách, které v něm probíhají. V následujících oddílech se s galvanickými články a jejich využitím ve fyzikální a analytické chemii seznámíme blíže.

Pro praktické použití v elektrochemii jsou vhodné pouze tzv. vratné elektrody. Termín vratná zde označuje elektrodu, na níž se ustavuje rovnováha příslušného vratného elektrodového děje dostatečně rychle. Kdyby se rovnováha ustavovala pomalu, nenabyla by elektroda po dlouhou dobu definovaného potenciálu a nemohla by být použita k měření jednotlivých termodynamických veličin. Podle povahy elektrodové reakce a podle uspořádání bývají elektrody rozdělovány do několika skupin, jako ukazuje tabulka 8.2.

8.4.1 *Elektrody prvního druhu*

8.4.1.1 *Kationtové elektrody kovové*

Příkladem kovové elektrody může být kovový Zn ponořený do roztoku $ZnSO_4$. Pro redukční potenciál této elektrody, na níž probíhá děj

$$\mathrm{Zn^{2+}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Zn\,(s)} \tag{8.27}$$

platí Nernstova rovnice:

$$E = E^{\ominus}_{\mathrm{Zn^{2+}|Zn}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{a_{\mathrm{Zn}}}{a_{\mathrm{Zn^{2+}}}} \approx E^{\ominus}_{\mathrm{Zn^{2+}|Zn}} + \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{c_{\mathrm{Zn^{2+}}}}{c^{\mathrm{st}}} \tag{8.28}$$

Zde i v dalším textu v této kapitole volíme pro *pevné látky* standardní stav čistá pevná látka za teploty a tlaku soustavy ($^\bullet$). Aktivita čistých pevných látek je proto rovna jedné. Pro *složky v roztoku* volíme standardní stav nekonečného zředění ($^{[c]}$). Pro aktivity jednotlivých složek v roztoku pak platí $a_i = \gamma_i\,(c_i/c^{\mathrm{st}})$ (γ_i je aktivitní koeficient složky i). Pro *plynné látky* volíme standardní stav ideální plyn při standardním tlaku ($^\circ$), takže pro jejich aktivity platí $a_i = \varphi_i\,(p_i/p^{\mathrm{st}})$ (φ_i je fugacitní koeficient složky i).

Porovnáme-li hodnoty standardních potenciálů kovových elektrod (viz bakalářský kurz, tab. 8.1), vidíme, že nejnegativnější hodnoty mají kovy, které tvoří nejsilnější zásady (alkalické kovy

Tabulka 8.2: Typy elektrod

PRVNÍHO DRUHU potenciál je řízen ionty odvozenými přímo z elektrodového materiálu	elektrodový děj je popsán **jedinou** rovnicí	
	▷ **kationtové**	• **kovové** (kov | kation) $M^{z+} + z\,e^- \rightarrow M\ (s)$ • **amalgamové** (amalgam kovu | kation) $M^{z+} + z\,e^- \rightarrow M\ (Hg)$ • **plynové** (Pt | Pt-čern | plyn X_2) $X^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\,X_2$
	▷ **aniontové**	• **plynové** (Pt | Pt-čern | plyn Y_2) $\frac{1}{2}\,Y_2 + e^- \rightarrow Y^-$ • **nekovové** (Pt | nekov $Z(l,s)$ | iontyZ^-) $Z(l,s) + e^- \rightarrow Z^-$
DRUHÉHO DRUHU kov (např. M) pokrytý málo rozpustnou solí (např. MX_z), ponořený do roztoku aniontů X^- stejných jako má nerozpustná sůl	elektrodový děj lze rozložit na **dvě** elementární reakce pro elektrodu $M \mid MX_z \mid X^-$: $M^{z+} + z\,e^- \rightarrow M(s)$ $MX_z\,(s) \rightarrow M^{z+} + z\,X^-$ $MX_z\,(s) + z\,e^- \rightarrow M(s) + z\,X^-$	
OXIDAČNĚ REDUKČNÍ ušlechtilý kov ponořený do roztoku dvou rozpustných forem téže látky v různém oxidačním stupni	$Pt \mid ox, red$: ušlechtilý kov zprostředkuje výměnu elektronů: $ox + z\,e^- \rightarrow red$	
IONTOVĚ SELEKTIVNÍ	referenční | měřený | membrána | vnitřní | referenční	

a žíravé zeminy); hodnoty standardních potenciálů ušlechtilých kovů (Ag, Pt, Au) jsou kladné a vysoké. Kovy tedy tvoří z hlediska standardních potenciálů přirozenou elektrochemickou řadu podle toho, jakou mají snahu uvolnit elektron. Čím negativnější je $E^{\ominus}_{\mathrm{M}^{z+}|\mathrm{M}}$, tím je tato tendence větší, protože kov má snahu přejít do roztoku jako ion. Praktickým důsledkem je, že méně ušlechtilý (negativnější) kov vytěsňuje z roztoku ionty ušlechtilejšího kovu.

8.4.1.2 *Kationtové elektrody amalgamové*

Je-li kov rozpuštěn ve rtuti a amalgam ponořen do roztoku iontů tohoto kovu, ustavuje se na této elektrodě rovnováha

$$\mathrm{M}^{z+} + z\,\mathrm{e}^- \;\rightarrow\; \mathrm{M(Hg)}$$

Potenciál amalgamové elektrody je nejen funkcí aktivity iontů kovu v roztoku a^{z+}_{M}, ale i aktivity kovu v amalgamu, a_{M}:

$$E = E^{\ominus}_{\mathrm{M}^{z+}|\mathrm{M(Hg)}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{z\boldsymbol{F}} \ln \frac{a_{\mathrm{M(Hg)}}}{a_{\mathrm{M}^{z+}}}$$

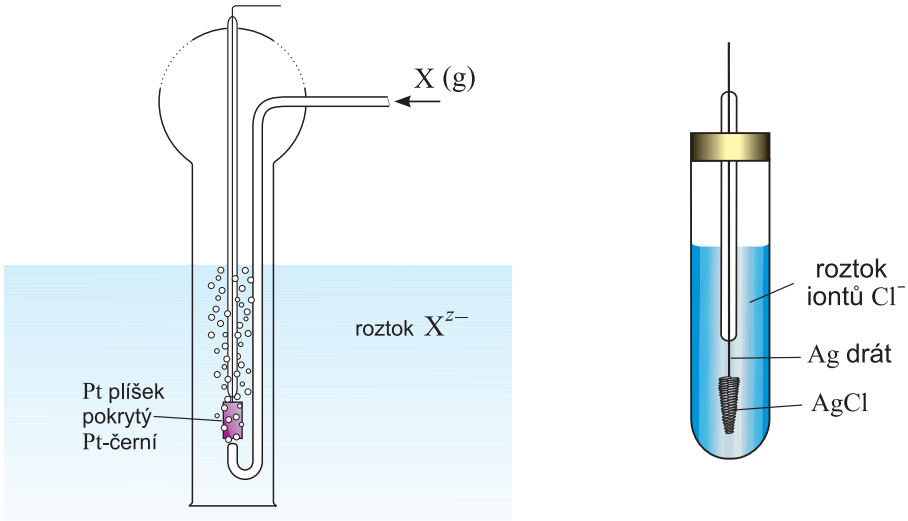
Je-li amalgam kovem nasycen, je $a_{\mathrm{M(Hg)}} = 1$ a amalgamová elektroda je ekvivalentní elektrodě kovové. Amalgamových elektrod se s výhodou používá u alkalických kovů, kde by použití čistého kovu bylo pro jeho velkou reaktivitu nemožné. Potenciál se na amalgamových elektrodách ustavuje lépe a rychleji než na čistých elektrodách kovových.

8.4.1.3 *Kationtové elektrody plynové*

Prakticky jediným příkladem tohoto typu elektrod je *vodíková elektroda*, s níž jsme seznámili v bakalářském kurzu (odd. 8.3.2).

8.4.1.4 *Aniontové elektrody plynové*

Aniontové plynové elektrody jsou realizovány podobně jako elektroda vodíková. Na platinový drátek nebo plíšek, povlečený platinovou černí, ponořený do roztoku aniontů, je přiváděn plyn (obr. 8.6). Na elektrodě se ustavuje rovnováha mezi aniontem v roztoku a odpovídajícím atomem nebo molekulou v elektrodovém materiálu. Nejpoužívanější elektrody tohoto typu jsou:



Obr. 8.6: Schematické znázornění elektrody plynové (vlevo) a chloridostříbrné (vpravo)

Chlorová elektroda

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{Cl_2}\,(p_{\mathrm{Cl_2}})\,|\,\mathrm{Cl^-}\,(\mathrm{aq})$$

$$\frac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2(g)} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Cl^-}$$

$$E = E^{\ominus}_{\mathrm{Cl_2|Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\,\ln\frac{a_{\mathrm{Cl^-}}}{a^{1/2}_{\mathrm{Cl_2}}} \approx E^{\ominus}_{\mathrm{Cl_2|Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\,\ln\frac{c_{\mathrm{Cl^-}}/c^{\mathrm{st}}}{(p_{\mathrm{Cl_2}}/p^{\mathrm{st}})^{1/2}}$$

Kyslíková elektroda

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{O_2}\,(p_{\mathrm{O_2}})\,|\,\mathrm{OH^-}\,(\mathrm{aq})$$

na níž probíhá reakce

$$\frac{1}{4}\,\mathrm{O_2(g)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2O(l)} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{OH^-}$$

$$E = E^{\ominus}_{\mathrm{O_2|OH^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\,\ln\frac{a_{\mathrm{OH^-}}}{a^{1/4}_{\mathrm{O_2}}} \approx E^{\ominus}_{\mathrm{O_2|OH^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\,\ln\frac{c_{\mathrm{OH^-}}/c^{\mathrm{st}}}{(p_{\mathrm{O_2}}/p^{\mathrm{st}})^{1/4}}$$

8.4.1.5 *Aniontové elektrody nekov/ionty*

jsou tvořeny inertním kovem (Pt) ve styku s nekovovou kapalnou nebo pevnou fází a roztokem příslušných iontů, např.:

Bromová elektroda

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{Br_2}\,,\mathrm{Br^-}$$

$$\frac{1}{2}\,\mathrm{Br_2\,(l)} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Br^-}$$

$$E = E^{\ominus}_{\mathrm{Br_2|Br^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\,\ln\,a_{\mathrm{Br^-}} \approx E^{\ominus}_{\mathrm{Br_2|Br^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\,\ln\,\frac{c_{\mathrm{Br^-}}}{c^{\mathrm{st}}}$$

Jodová elektroda

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{I_2}\,,\mathrm{I^-}$$

$$\frac{1}{2}\,\mathrm{I_2\,(s)} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{I^-}$$

$$E = E^{\ominus}_{\mathrm{I_2|I^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\,\ln\,a_{\mathrm{I^-}} \approx E^{\ominus}_{\mathrm{I_2|I^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\,\ln\,\frac{c_{\mathrm{I^-}}}{c^{\mathrm{st}}}$$

8.4.2 *Elektrody druhého druhu*

jsou tvořeny kovem pokrytým málo rozpustnou solí tohoto kovu, který je ponořen do roztoku aniontů stejných jako má nerozpustná sůl. Elektrodový děj lze rozložit na *dvě* elementární reakce. Zatímco u elektrod prvého druhu je průchod proudu spojen s vybíjením *kationtů* a jejich přechodem do roztoku, je u elektrod druhého druhu průchod proudu spojen s transportem *aniontů*. Typickými představiteli elektrod druhého druhu jsou kalomelová elektroda, již zmíněná v základním kurzu, a elektroda chloridostříbrná.

8.4.2.1 *Chloridostříbrná elektroda*

je tvořena stříbrným drátkem nebo plíškem, který je pokryt vrstvičkou tuhého chloridu stříbrného a vše je ponořeno do roztoku, který obsahuje chloridové ionty.

Výslednou reakci (1)

$$(1) \qquad \mathrm{AgCl\,(s)} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Ag} + \mathrm{Cl^-} \quad \Delta_\mathrm{r}G_1^\ominus = -1 \cdot \boldsymbol{F} \cdot E^\ominus_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}}$$

je možno rozložit na dvě dílčí reakce (2) a (3):

$$(2) \qquad \mathrm{AgCl\,(s)} \rightarrow \mathrm{Ag^+} + \mathrm{Cl^-} \quad \Delta_\mathrm{r}G_2^\ominus = -\boldsymbol{R}T \ln K_\mathrm{AgCl}$$

$$(3) \qquad \mathrm{Ag^+} + \mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Ag\,(s)} \quad \Delta_\mathrm{r}G_3^\ominus = -1 \cdot \boldsymbol{F} \cdot E^\ominus_{\mathrm{Ag^+\,|\,Ag}}$$

Výsledná změna standardní Gibbsovy energie je pak dána součtem dílčích $\Delta_\mathrm{r}G^\ominus$:

$$\Delta_\mathrm{r}G_1^\ominus = \Delta_\mathrm{r}G_2^\ominus + \Delta_\mathrm{r}G_3^\ominus$$

$$-\boldsymbol{F} \cdot E^\ominus_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}} = -\boldsymbol{R}T \ln K_\mathrm{AgCl} - \boldsymbol{F} \cdot E^\ominus_{\mathrm{Ag^+\,|\,Ag}}$$

Mezi standardním potenciálem chloridostříbrné elektrody a součinem rozpustnosti AgCl platí vztah

$$E^\ominus_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}} = \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln K_\mathrm{AgCl} + E^\ominus_{\mathrm{Ag^+\,|\,Ag}}$$

Potenciál chloridostříbrné elektrody je dán Nernstovou rovnicí ve tvaru

$$E = E^\ominus_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \frac{a_\mathrm{Ag} \cdot a_\mathrm{Cl^-}}{a_\mathrm{AgCl}} \approx E^\ominus_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \frac{c_\mathrm{Cl^-}}{c^\mathrm{st}}$$

kde aktivity tuhých látek jsou jednotkové, $a_\mathrm{Ag} = 1$, $a_\mathrm{AgCl} = 1$, a za předpokladu ideálního roztoku je $a_\mathrm{Cl^-} = c_\mathrm{Cl^-}/c^\mathrm{st}$.

Další příklady elektrod druhého druhu spolu s hodnotami standardních potenciálů a příslušnými elektrodovými reakcemi ukazuje tab. 8.3

8.4.3 *Oxidačně-redukční elektrody*

Oxidačně-redukční elektrody jsou tvořeny ušlechtilým kovem (nejčastěji Pt, případně Au, někdy Hg), ponořeným do roztoku dvou rozpustných forem téže látky v různém oxidačním stupni. Kov zde má stejnou funkci jako u vodíkové elektrody – zprostředkuje výměnu elektronů mezi dvěma oxidačními formami, sám není chemicky aktivní. Obecnou oxidačně-redukční reakci na elektrodě lze psát

$$\mathrm{Ox} + z\,\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{Red}$$

a pro rovnovážný potenciál elektrody

$$E_\mathrm{Ox|Red} = E^\ominus_\mathrm{Ox|Red} - \frac{\boldsymbol{R}T}{z\boldsymbol{F}} \ln \frac{a_\mathrm{Red}}{a_\mathrm{Ox}} \approx E^\ominus_\mathrm{Ox|Red} - \frac{\boldsymbol{R}T}{z\boldsymbol{F}} \ln \frac{c_\mathrm{Red}}{c_\mathrm{Ox}}$$

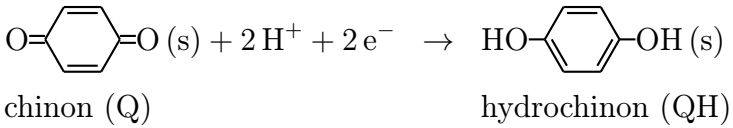
Tabulka 8.3: Elektrody druhého druhu

elektroda	elektrodová reakce			$E^{\ominus}$ (V)
$Hg_2SO_4 \mid Hg \mid SO_4^{2-}$	$Hg_2SO_4 + 2\,e^-$	$\rightarrow$	$2\,Hg + SO_4^{2-}$	+0,615
$Hg_2Cl_2 \mid Hg \mid Cl^-$	$Hg_2Cl_2 + 2\,e^-$	$\rightarrow$	$Hg + Cl^-$	+0,268
$AgCl \mid Ag \mid Cl^-$	$AgCl + e^-$	$\rightarrow$	$Ag + Cl^-$	+0,222
$Sb_2O_3 \mid Sb \mid H^+$	$Sb_2O_3 + 6\,H^+ + 6\,e^-$	$\rightarrow$	$2\,Sb + 3\,H_2O$	+0,152
$AgBr \mid Ag \mid Br^-$	$AgBr + e^-$	$\rightarrow$	$Ag + Br^-$	+0,071
$PbI_2 \mid Pb \mid I^-$	$PbI_2 + 2\,e^-$	$\rightarrow$	$Pb + 2\,I^-$	−0,365
$HgS \mid Hg \mid S^{2-}$	$HgS + 2\,e^-$	$\rightarrow$	$Hg + S^{2-}$	−0,690
$FeS \mid Fe \mid S^{2-}$	$FeS + 2\,e^-$	$\rightarrow$	$Fe + S^{2-}$	−0,950

Rovnice neobsahuje žádnou charakteristiku kovu, který zprostředkuje výměnu elektronů mezi redukovanou a oxidovanou formou. Z toho je patrné, že na něm (pokud je chemicky inaktivní) nezáleží.

8.4.3.1 *Chinhydronová elektroda*

je často využívána ke stanovení pH (její potenciál je lineárně závislý na pH). Je realizována Pt drátkem ponořeným do zkoumaného roztoku, do něhož je přidáno malé množství chinhydronu – ekvimolárního komplexu, který se v roztoku rozpadá na své složky, chinon a hydrochinon. Pro reakci na elektrodě



má Nernstova rovnice tvar

$$E_{Q|QH} = E^{\ominus}_{Q|QH} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{a_{QH}}{a_Q \cdot a^2_{H^+}} = E^{\ominus}_{Q|QH} + \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln a_{H^+} = E^{\ominus}_{Q|QH} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \cdot \ln 10 \cdot \mathrm{pH}$$

Tabulka 8.4: Oxidačně-redukční elektrody

elektroda	elektrodová reakce			$E^{\ominus}$ (V)
$Co^{3+} \mid Co^{2+}$	$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow$	Co^{2+}	+1,81
$Au^{3+} \mid Au^{+}$	$Au^{3+} + 2\,e^-$	$\rightarrow$	Au^{+}	+1,41
$Ce^{4+} \mid Ce^{3+}$	$Ce^{4+} + e^-$	$\rightarrow$	Ce^{3+}	+1,61
$H^+, IO^{3-} \mid I_2$	$IO^{3-} + 6\,H^+ + 5\,e^-$	$\rightarrow$	$\frac{1}{2}\,I_2 + 3\,H_2O$	+1,195
$Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow$	Fe^{2+}	+0,771
$H^+, C_6H_4O_2 \mid C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_4O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$	$\rightarrow$	$C_6H_4(OH)_2$	+0,699
$Ti^{3+} \mid Ti^{2+}$	$Ti^{3+} + e^-$	$\rightarrow$	Ti^{2+}	+0,370
$Cu^{2+} \mid Cu^{+}$	$Cu^{2+} + e^-$	$\rightarrow$	Cu^{+}	+0,167
$Ti^{4+} \mid Ti^{3+}$	$Ti^{4+} + e^-$	$\rightarrow$	Ti^{3+}	−0,04
$Cr^{3+} \mid Cr^{2+}$	$Cr^{3+} + e^-$	$\rightarrow$	Cr^{2+}	−0,408

($-\ln a_{H^+} = -\ln 10 \cdot \log a_{H^+} = \ln 10 \cdot \mathrm{pH}$, aktivity chinonu (Q) a hydrochinonu (QH) jsou jednotkové).

Tabulka 8.4 uvádí příklady některých redox elektrod spolu s příslušnými elektrodovými reakcemi a hodnotami standardních redukčních potenciálů.

8.4.4 *Iontově selektivní elektrody*

Iontově selektivní elektrody jsou založeny na existenci membránových potenciálů (viz odd. 8.5.2.2): dva roztoky obsahující elektrolyty a neelektrolyty o různé koncentraci v každém roztoku jsou odděleny membránou, která propouští všechny částice kromě jednoho druhu iontů. V důsledku toho jsou po ustavení rovnováhy různé tlaky v obou roztocích a na rozhraní mezi roztoky, tvořeném semipermeabilní membránou, vznikne potenciální rozdíl, tzv. membránový potenciál.

Iontově selektivní elektrody dovolují stanovení koncentrace vodíkových nebo jiných iontů (změří se elektrodový potenciál a z kalibrační křivky se odečte příslušný údaj). Nejrozšířenější a historicky nejstarší iontově selektivní elektroda je skleněná elektroda.

8.4.4.1 *Skleněná elektroda*

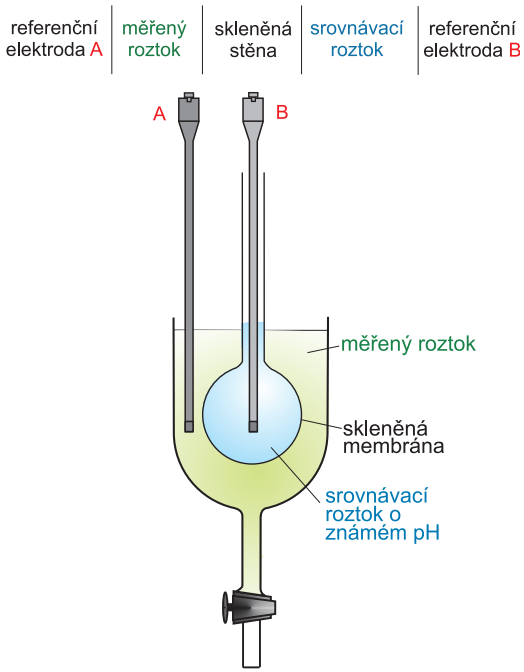
Skleněná elektroda je baňka vyfouknutá na konci skleněné trubičky ze speciálního sodnovápenatého skla tak, aby její stěna, která představuje membránu, byla co nejtenčí. Když tato membrána přijde do styku s vodným roztokem, sklo se do hloubky cca 100 nm hydratuje a dojde v něm k výměně sodíkových iontů za vodíkové:

$$\mathrm{Na^+(sklo) + H^+(roztok)} \;\rightarrow\; \mathrm{Na^+(roztok) + H^+(sklo)}$$

Skleněná elektroda obsahuje uvnitř roztok o definovaném konstantním pH (pufr) a vhodnou referenční elektrodu (nejčastěji kalomelovou). Při měření se celý tento systém ponoří spolu s další referenční elektrodou do měřeného roztoku. Elektromotorické napětí tohoto článku je lineární funkcí pH (konstanta se stanoví kalibrací – je rovna potenciálu, který naměříme, jsou-li na obou stranách membrány stejné roztoky):

$$E = -\frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \cdot \ln 10 \cdot \mathrm{pH} + \mathrm{konst}$$

Skleněná elektroda je nejrozšířenějším potenciometrickým čidlem. Užívá se pro měření pH v nejrůznějších soustavách, v biochemii, kvasném průmyslu a v miniaturním provedením i k měření pH uvnitř jednotlivých buněk.

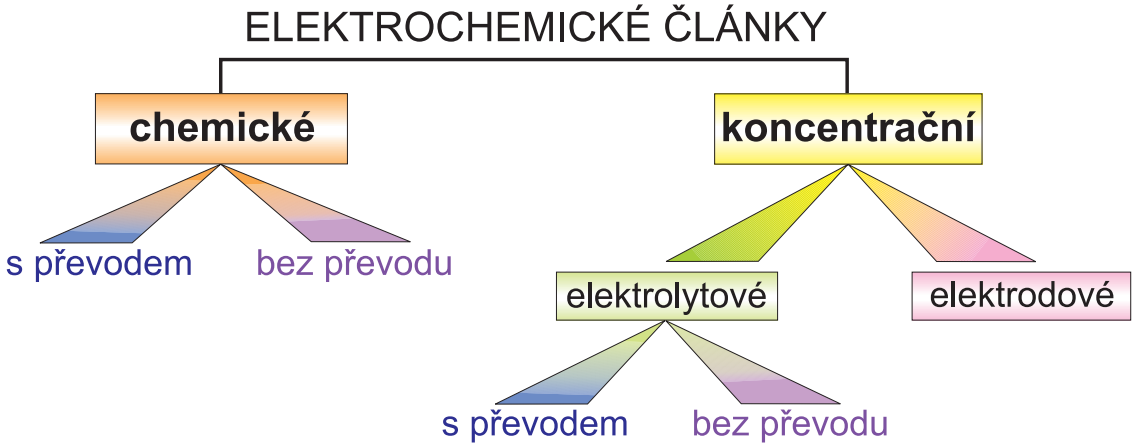


8.5 *Roztřídění článků*

Spojíme-li dva vhodné poločlánky, dostaneme **elektrochemický článek**. Oba poločlánky musí být vodivě propojeny tak, aby ionty mohly přecházet z jednoho roztoku do druhého. Jsou-li oba roztoky stejné, neexistuje mezi nimi kapalinové rozhraní a máme **článek bez převodu**. Jsou-li roztoky různé, vede transport iontů napříč kapalinovým rozhraním k nevratným jevům v obou elektrolytech a jde o **článek s převodem**.

Pokles Gibbsovy energie, který jakožto hnací síla podmiňuje funkci článku, může mít původ v chemické reakci nebo ve fyzikální změně.

Podle těchto hledisek jsou články roztříděny do několika skupin:

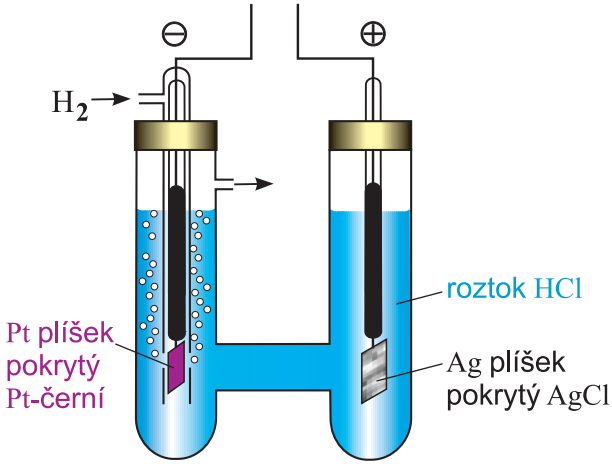


8.5.1 *Chemické články*

8.5.1.1 *Chemické články bez převodu*

Chemické články bez převodu mají pouze jeden elektrolyt, společný pro obě elektrody. Příkladem může být článek sestavený z vodíkové a chloridostříbrné elektrody (obr. 8.7):

$$\ominus \quad \mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2(g,}\,p)\,|\,\mathrm{HCl}\,(c_{\mathrm{HCl}})\,|\,\mathrm{AgCl(s)}\,|\,\mathrm{Ag} \quad \oplus$$



Obr. 8.7: Schéma článku sestaveného z vodíkové a chloridostříbrné elektrody

Na elektrodách probíhají tyto reakce:

na levé oxidace	$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2\,(g)}$	$\rightarrow$	$\mathrm{H^+}\,(a_{\mathrm{H^+}}) + \mathrm{e^-}$
na pravé redukce	$\mathrm{AgCl\,(s)} + \mathrm{e^-}$	$\rightarrow$	$\mathrm{Ag\,(s)} + \mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})$
úhrnná reakce	$\mathrm{AgCl\,(s)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2\,(g)}$	$\rightarrow$	$\mathrm{Ag\,(s)} + \mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}}) + \mathrm{H^+}\,(a_{\mathrm{H^+}})$

Nernstova rovnice:

$$E = E^{\ominus} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\,\ln\frac{a_{\mathrm{Ag}}\cdot a_{\mathrm{H^+}}\cdot a_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{AgCl}}\cdot a_{\mathrm{H_2}}^{1/2}} \tag{8.29}$$

kde

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}_{\mathrm{red,pravý}} + E^{\ominus}_{\mathrm{ox,levý}} = E^{\ominus}_{\mathrm{red,pravý}} - E^{\ominus}_{\mathrm{red,levý}} = E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}} - E^{\ominus}_{\mathrm{H^+\,|\,H_2}} = E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}}$$

(Připomeňme si, že v tabulkách najdeme redukční standardní potenciály a pro standardní potenciál vodíkové elektrody platí $E^{\ominus}_{\mathrm{H^+\,|\,H_2}} = 0$.)

Pro tuhé látky je $a_{\mathrm{AgCl}} = 1$, $a_{\mathrm{Ag}} = 1$. Pro vodík volíme standardní stav ideálního plynu, pro aktivitu plynného vodíku tedy platí

$$a_{\mathrm{H_2}} = \varphi_{\mathrm{H_2}}\left(\frac{p_{\mathrm{H_2}}}{p^{\mathrm{st}}}\right)$$

(za předpokladu ideálního chování plynného vodíku je fugacitní koeficient φ_{H_2} roven jedné), a pro součin aktivit iontů platí

$$a_{H^+} \cdot a_{Cl^-} = (\gamma_{H^+} \cdot \frac{c_{H^+}}{c^{st}}) \cdot (\gamma_{Cl^-} \cdot \frac{c_{Cl^-}}{c^{st}}) = \gamma_{\pm}^2 \cdot \left(\frac{c_{HCl}}{c^{st}}\right)^2$$

neboť vzhledem ke stechiometrii disociace

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

je možno napsat $c_{H^+} = c_{Cl^-} = c_{HCl}$ a pro střední aktivitní koeficient platí

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)} = (\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^{1/2}$$

Elektromotorické napětí článku je pak dáno vztahem

$$E = E^{\ominus}_{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \left(\gamma_{\pm} \cdot \frac{c_{HCl}}{c^{st}}\right)^2 + \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \left(\varphi_{H_2} \frac{p_{H_2}}{p^{st}}\right)^{1/2} \tag{8.30}$$

Takto sestavené články mohou být použity ke stanovení standardních potenciálů, středních aktivitních koeficientů nebo fugacitních koeficientů.

8.5.1.2 *Chemické články s převodem*

S typickým představitelem chemických článků s převodem – Daniellovým článkem – jsme se seznámili v základním kurzu. V tomto typu článků se dva chemicky různé elektrolyty stýkají prostřednictvím průlinčité přepážky, která zpomaluje difuzi a omezuje míchání obou roztoků. V takovém uspořádání je článek nevratný.

8.5.2 *Koncentrační články*

Hnací silou u koncentračních článků je rozdíl v koncentracích elektroaktivní látky buď na elektrodách nebo v elektrolytu. Podle toho mluvíme o koncentračních článcích elektrodových nebo elektrolytových.

8.5.2.1 *Koncentrační články elektrodové*

Amalgamové a slitinové články mají rozdílnou koncentraci rozpuštěného kovu v elektrodách, např.

$$\ominus \quad \mathrm{Cd(Hg)}(c_1)\,|\,\mathrm{CdSO_4(aq)}\,|\,\mathrm{Cd(Hg)}(c_2) \quad \oplus$$

Elektrodami jsou kadmiové amalgamy o různé koncentraci, společným elektrolytem je vodný roztok síranu kademnatého. Reakce na elektrodách:

levá (oxidace)	$\mathrm{Cd(Hg)}(c_1)$	$\rightarrow$	$\mathrm{Cd^{2+}} + 2\,\mathrm{e^-}$
pravá (redukce)	$\mathrm{Cd^{2+}} + 2\,\mathrm{e^-}$	$\rightarrow$	$\mathrm{Cd(Hg)}(c_2)$
úhrnná reakce	$\mathrm{Cd(Hg)}(c_1)$	$\rightarrow$	$\mathrm{Cd(Hg)}(c_2)$

Za předpokladu, že můžeme nahradit aktivity koncentracemi, má Nernstova rovnice tvar (protože $E^{\ominus}_{\mathrm{red,pravý}} = E^{\ominus}_{\mathrm{red,levý}}$, je $E^{\ominus} = 0$:

$$E = E^{\ominus} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{a_2}{a_1} \approx -\frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Aby platilo $E > 0$, musí být $c_2 < c_1$. Uvedené články mají význam v metalurgii, protože dovolují zjišťovat aktivity v tuhých roztocích.

Plynové články mají rozdílný tlak plynu na elektrodách. Příkladem může být článek sestavený ze dvou vodíkových elektrod:

$$\ominus \quad \mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}(p_1)\,|\,\mathrm{HCl}\,|\,\mathrm{H_2}(p_2)\,|\,\mathrm{Pt} \quad \oplus$$

Reakce na elektrodách:

levá (oxidace)	$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(\mathrm{g}, p_1)$	$\rightarrow$	$\mathrm{H^+}\,(a_{\mathrm{H^+}}) + \mathrm{e^-}$
pravá (redukce)	$\mathrm{H^+}\,(a_{\mathrm{H^+}}) + \mathrm{e^-}$	$\rightarrow$	$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(\mathrm{g}, p_2)$
úhrnná reakce	$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(\mathrm{g}, p_1)$	$\rightarrow$	$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2}\,(\mathrm{g}, p_2)$

Aktivitu plynného vodíku vyjádříme pomocí jeho parciálního tlaku, $a_{\mathrm{H_2}} = \varphi_{\mathrm{H_2}}\, p_{\mathrm{H_2}}/p^{\mathrm{st}}$, a rovnovážné napětí je dáno Nernstovou rovnicí ve tvaru

$$E = -\frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \frac{(a_{\mathrm{H_2}(p_2)})^{1/2}}{(a_{\mathrm{H_2}(p_1)})^{1/2}} = -\frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{(\varphi_{\mathrm{H_2}})_2\, p_2}{(\varphi_{\mathrm{H_2}})_1\, p_1}$$

(opět je $E^{\ominus}_{\text{red,pravý}} = E^{\ominus}_{\text{red,levý}}$ a tedy $E^{\ominus} = 0$). Elektromotorické napětí bude kladné, je-li $p_2 < p_1$. Článků tohoto typu je možno použít ke zjišťování odchylek od ideálního chování plynů (fugacitních koeficientů) při vyšších tlacích.

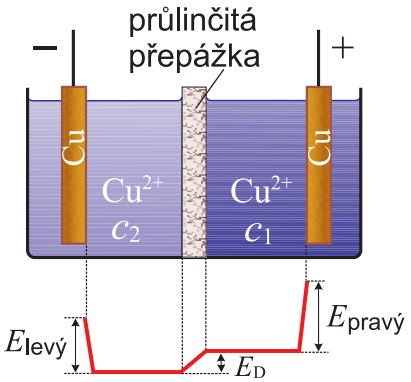
8.5.2.2 *Koncentrační články elektrolytové*

Kombinací dvou látkově stejných elektrod, které se liší pouze koncentrací roztoku, vzniká tzv. elektrolytový koncentrační článek.

Rozhraní mezi roztoky, ať volné či v membráně, je možno si představit jako vrstvičku určité tloušťky, v níž v důsledku koncentračních gradientů probíhá difuze rozpuštěné látky z koncentrovanějšího roztoku do zředěnějšího. Různé druhy iontů se přitom pohybují různými rychlostmi. Protože jde o difuzi nabitých částic, vznikne při nestejné rychlosti difuze různých iontů v kapalině potenciálový spád, který ovlivňuje rychlost pohybu nabitých částic rozhraním – pohyblivější ion předbíhá, nabíjí zředěnější roztok na svůj náboj, který pak další pohyblivější ionty zpomaluje (odpuzováním) a opačně nabité ionty urychluje. Tím se rychlosti obou iontů vyrovnají a sůl difunduje jako celek, takže elektroneutralita roztoku zůstává zachována. Narušení elektroneutrality tímto tzv. **difuzním (kapalinovým) potenciálem**, který může nabývat hodnot řádově desítek mV, je zcela pod prahem analytické zjistitelnosti. Tento jev nastává bez ohledu na to, je-li rozhraní součástí článku nebo ne, v článku jej ale lze měřit (viz elektrolytové koncentrační články s převodem).

V extrémním případě je přepážka pro některý z iontů (např. u polyelektrolytů) nepropustná. Taková přepážka se nazývá semipermeabilní (polopropustná) membrána. Na rozdíl od předchozího případu, kdy difuzní potenciál pouze vyrovnával rychlosti obou iontů, a difuze elektrolytu pokračovala až do vyrovnání koncentrací po obou stranách přepážky, vytvoří nyní procházející opačné ionty (např. kationty, jestliže anion neprochází membránou) tak velký potenciál, že zabrání pronikání kationtu (a tím i elektrolytu) z koncentrovanějšího roztoku do zředěnějšího a dojde k ustavení tzv. membránové (Donnanovy) rovnováha. Potenciálový rozdíl na membráně se nazývá membránový (Donnanův) potenciál E_{M} (viz odd. 11.2.4).

Koncentrační články elektrolytové s převodem Je-li koncentrační článek sestaven tak, že se v něm dva různě koncentrované roztoky stýkají prostřednictvím průlinčité stěny (schematicky označeno ⋮), je difuzní (popř. membránový) potenciál, který vzniká na tomto rozhraní,



Obr. 8.8: Koncentrační článek s převodem ($c_2 < c_1$)

zahrnut v naměřeném rovnovážném napětí článku:

$$E = E_{\text{red,pravý}} - E_{\text{red,levý}} + E_{\text{D}} = E_{\text{red,pravý}} + E_{\text{ox,levý}} + E_{\text{D}}$$

Příkladem může být článek, který je schematicky znázorněn na obr. 8.8 (ve spodní části obrázku je ukázán průběh potenciálů).

$$\ominus \quad \text{Cu} \,|\, \text{Cu}^{2+}(c_2) \,\vdots\, \text{Cu}^{2+}(c_1) \,|\, \text{Cu} \quad \oplus$$

Na elektrodách probíhají tyto reakce:

levá (oxidace)	Cu (s)	$\rightarrow$	$\text{Cu}^{2+}(c_2) + 2\,\text{e}^-$
pravá (redukce)	$\text{Cu}^{2+}(c_1) + 2\,\text{e}^-$	$\rightarrow$	Cu (s)
úhrnná reakce	$\text{Cu}^{2+}(c_1)$	$\rightarrow$	$\text{Cu}^{2+}(c_2)$

Potenciály levé a pravé elektrody jsou dány Nernstovou rovnicí (předpokládáme ideální roztoky, takže aktivity nahradíme koncentracemi), takže platí

$$E = \left(E^{\ominus}_{\text{pravý}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{1}{c_1}\right) - \left(E^{\ominus}_{\text{levý}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{1}{c_2}\right) + E_{\text{D}} = -\frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}} \ln \frac{c_2}{c_1} + E_{\text{D}}$$

Z naměřené hodnoty rovnovážného napětí je možno zjistit velikost difuzního potenciálu.

Koncentrační články elektrolytové bez převodu Při potenciometrických měřeních, která nesměřují přímo k určení difuzního potenciálu, např. při měření pH, potenciometrických titracích apod., se snažíme difuzní potenciály redukovat na nejmenší možnou hodnotu.

Tzv. **článek bez převodu** získáme spojením dvou stejných článků, které se liší pouze koncentrací elektrolytu ($c_1 < c_2$), proti sobě. Např. místo článku

$$\ominus \;\; \mathrm{Pt} \,|\, \mathrm{H_2\,(g}, p) \,|\, \mathrm{HCl\,(}c_2) \,\vdots\, \mathrm{HCl\,(}c_1) \,|\, \mathrm{H_2\,(g}, p) \,|\, \mathrm{Pt} \;\; \oplus$$

v němž přes kapalinové rozhraní probíhá transport

$$\mathrm{HCl\,(}c_2) \;\rightarrow\; \mathrm{HCl\,(}c_1)$$

je možno spojit dva články

$$\ominus \;\; \mathrm{Pt} \,|\, \mathrm{H_2\,(g}, p) \,|\, \mathrm{HCl\,(}c_2) \,|\, \mathrm{AgCl\,(s)} \,|\, \mathrm{Ag} \;\; \oplus$$

$$\ominus \;\; \mathrm{Pt} \,|\, \mathrm{H_2\,(g}, p) \,|\, \mathrm{HCl\,(}c_1) \,|\, \mathrm{AgCl\,(s)} \,|\, \mathrm{Ag} \;\; \oplus$$

proti sobě:

$$\ominus \;\; \mathrm{Pt} \,|\, \mathrm{H_2\,(g}, p) \,|\, \mathrm{HCl\,(}c_2) \,|\, \mathrm{AgCl\,(s)} \,|\, \mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{AgCl\,(s)} \,|\, \mathrm{HCl\,(}c_1) \,|\, \mathrm{H_2\,(g}, p) \,|\, \mathrm{Pt} \;\; \oplus$$

V tomto článku probíhají reakce:

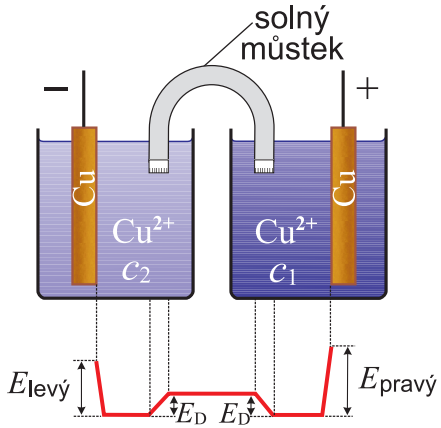
levém poločlánku	v pravém poločlánku
$\frac{1}{2}\,\mathrm{H_2(g)} \;\rightarrow\; \mathrm{H^+}\,(a_{\mathrm{H^+}})_1 + \mathrm{e^-}$	$\mathrm{Ag\,(s)} + \mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})_2 \;\rightarrow\; \mathrm{AgCl\,(s)} + \mathrm{e^-}$
$\mathrm{AgCl\,(s)} + \mathrm{e^-} \;\rightarrow\; \mathrm{Ag\,(s)} + \mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})_1$	$\mathrm{H^+}\,(a_{\mathrm{H^+}})_2 + \mathrm{e^-} \;\rightarrow\; \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2(g)}$

Výsledkem je zde transport HCl z pravé poloviny článku do levé,

$$\mathrm{H^+}\,(a_{\mathrm{H^+}})_2 + \mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})_2 \;\rightarrow\; \mathrm{H^+}\,(a_{\mathrm{H^+}})_1 + \mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})_1$$

který probíhá pouze prostřednictvím elektrochemických dějů, nikoliv přímým převodem elektrolytu mezi oběma polovinami článku.

$$E = -\frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \frac{(a_{\mathrm{H^+}})_1 \cdot (a_{\mathrm{Cl^-}})_1}{(a_{\mathrm{H^+}})_2 \cdot (a_{\mathrm{Cl^-}})_2} = -\frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \frac{(a_\pm)_1^2}{(a_\pm)_2^2} = +\frac{2\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln \frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}$$



Obr. 8.9: Eliminace difuzního potenciálu solným můstkem

Články tohoto typu dovolují experimentální zjišťování středních aktivit a aktivitních koeficientů. Nižší koncentrace se volí tak malá, aby pro ni ještě platil Debyeův-Hückelův zákon a $(a_\pm)_1$ bylo tedy možno vypočítat. Pomocí experimentální hodnoty E se pak vypočte $(a_\pm)_2$ nebo $(\gamma_\pm)_2$. Metody lze použít při libovolných koncentracích a teplotách.

Jinou možností je spojit oba poločlánky tzv. solným můstkem. Je to trubice vhodného tvaru (viz např. obr. 8.9, uzavřená na obou koncích porézním materiálem, naplněná nasyceným roztokem dusičnanu amonného nebo chloridu draselného, v nichž jsou převodová čísla kationtů a aniontů prakticky stejná. Ionty můstkových roztoků jsou proti iontům elektrodových roztoků přítomny ve velkém nadbytku, a proto obstarávají přenos náboje přes obě rozhraní prakticky samy. Oba nově vzniklé difuzní potenciály jsou malé a jsou namířeny proti sobě, takže výsledný difuzní potenciál je zanedbatelný.

Je-li kapalinový potenciál prakticky eliminován některým z výše uvedených způsobů, máme **koncentrační článek bez převodu** a jeho rovnovážné napětí je dáno pouhým rozdílem redukčních potenciálů pravé a levé elektrody:

$$E = \left(E^{\ominus}_{\text{pravý}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}}\ln\frac{1}{c_1}\right) - \left(E^{\ominus}_{\text{levý}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}}\ln\frac{1}{c_2}\right) = -\frac{\boldsymbol{R}T}{2\boldsymbol{F}}\ln\frac{c_2}{c_1}$$

8.6 *Aplikace měření rovnovážných napětí*

Měření rovnovážných napětí článků může být využito k určování různých fyzikálně chemických veličin a kvantitativnímu stanovení látek. Pro měření rovnovážného napětí je třeba zvolit takové uspořádání experimentu, aby děj v článku probíhal za vratných podmínek (viz odd. 8.3.3). Jestliže proud procházející článkem limituje k nule, je vyvážený článek ve stavu, kdy se nepatrnou změnou vnějších podmínek mění též směr děje, který v něm probíhá, tj. ve stavu, kdy v něm může probíhat vratný děj. Měření potenciálního rozdílu na svorkách galvanického článku v bezproudovém stavu tedy umožňuje přímé vyšetřování reakcí probíhajících uvnitř článku za vratných podmínek. Takové měření umožňuje použití přístrojů s velkým vnitřním odporem ($10^{12}\,\Omega$).

8.6.1 *Stanovení standardních redukčních potenciálů a aktivitních koeficientů*

Jak bylo již uvedeno v odd. 8.3.1, elektrodový potenciál není možno měřit absolutně, ale pouze jej srovnávat s jiným referenčním systémem, za který byla zvolena standardní vodíková elektroda. Práce s ní je ale nepohodlná, a proto se jako referenčních elektrod nejčastěji používá elektrod druhého druhu (kalomelová, chloridostříbrná), které jsou snadno realizovatelné a mají známý potenciál. Měření elektrodových potenciálů tedy provádíme tak, že elektrodu, jejíž potenciál chceme měřit (měrná nebo indikační), spojíme s referenční elektrodou. Elektrodový potenciál měrné elektrody ve vodíkové stupnici je dán rozdílem $E - E_{\mathrm{ref}}$, kde E_{ref} je potenciál referenční elektrody.

Vzhledem k tomu, že standardní elektrodové potenciály jsou definovány pomocí rovnovážného napětí článku obsahujícího vodíkovou elektrodu, jejíž realizace však vyžaduje hodnotu aktivitního koeficientu vodíkových iontů a ta není měřitelná, je třeba je vyhodnocovat extrapolačními metodami.

Ze změřených rovnovážných napětí vhodně volených článků lze počítat aktivitní koeficienty. Nelze však určit individuální aktivitní koeficient jednoho druhu iontů, neboť vzhledem k podmínce elektroneutrality vystupují ve všech vztazích kationty i anionty elektrolytu pohromadě, nikdy není jeden druh iontů izolován. V článcích jsou sice jednotlivé fáze elektricky nabité, takže podmínka elektroneutrality pro jednotlivé fáze neplatí, ovšem platí pro článek jako celek. Při potenciálových spádech, se kterými se setkáváme u galvanických článků, však platí pod-

mínka elektroneutrality s dobrou aproximací i v roztokové fázi. Kdybychom tedy mohli měřit jednotlivé mezifázové potenciálové rozdíly, mohli bychom individuální aktivitní koeficienty určit. Protože však vždy měříme pouze napětí celého článku, lze zjistit pouze střední aktivitní koeficienty.

Příklad. Jako příklad si ukážeme stanovení standardního potenciálu chloridostříbrné elektrody a středních aktivitních koeficientů. Sestavíme článek (uspořádání ukazuje obr. 8.7)

$$\ominus \quad \mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2(g}, p^{\mathrm{st}})\,|\,\mathrm{HCl}\,(\underline{m})\,|\,\mathrm{AgCl(s)}\,|\,\mathrm{Ag} \quad \oplus$$

Změříme rovnovážné napětí článku E v závislosti na molalitě $\underline{m}$ roztoku HCl. Elektromotorické napětí je popsáno Nerstovou rovnicí (8.30). Pro standardní vodíkovou elektrodu je $a_{\mathrm{H_2}} = 1$. Rovnici (8.30) upravíme do tvaru

$$E + \frac{2\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln\left(\frac{c_{\mathrm{HCl}}}{c^{\mathrm{st}}}\right) = E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}} - \frac{2\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln(\gamma_{\pm})$$

střední aktivitní koeficient vyjádříme pomocí limitního Debyeova-Hückelova zákona,

$$\ln\gamma_{\pm} = -A \cdot z_{\mathrm{H^+}} \cdot z_{\mathrm{Cl^-}} \cdot I_c^{1/2} = -A \cdot 1 \cdot 1 \cdot c_{\mathrm{HCl}}^{1/2}, \quad I_c = 0{,}5\,(c_{\mathrm{H^+}} + c_{\mathrm{Cl^-}}) = c_{\mathrm{HCl}}$$

a dostaneme

$$E + \frac{2\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} \ln\left(\frac{c_{\mathrm{HCl}}}{c^{\mathrm{st}}}\right) = E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}} - \frac{2\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}} A\,(c_{\mathrm{HCl}})^{1/2}$$

Na levé straně jsou nyní pouze měřitelné veličiny. Vyneseme-li do grafu levou stranu této rovnice proti odmocnině z koncentrace, dostaneme přímku, která na svislé ose vytíná úsek rovný standardnímu potenciálu chloridostříbrné elektrody. Pomocí této hodnoty $E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}}$ je pak možno vypočítat pro jednotlivé koncentrace hodnoty středních aktivitních koeficientů:

$$\ln\gamma_{\pm} = \frac{\boldsymbol{F}}{2\boldsymbol{R}T}\,(E^{\ominus}_{\mathrm{AgCl\,|\,Ag\,|\,Cl^-}} - E) - \ln\left(\frac{c_{\mathrm{HCl}}}{c^{\mathrm{st}}}\right)$$

■

8.6.2 *Stanovení termodynamických veličin pro reakce probíhající v článku*

Z měření standardního rovnovážného napětí a jeho teplotní závislosti vhodně sestaveného článku lze získat termodynamické veličiny, které charakterizují reakci probíhající v článku.

8.6.2.1 *Reakční Gibbsova energie*

Z hodnoty standardního rovnovážného napětí článku může být vypočtena standardní reakční Gibbsova energie

$$\Delta_\mathrm{r} G^\ominus = -z\boldsymbol{F}E^\ominus$$

a rovnovážná konstanta

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_\mathrm{r} G^\ominus}{\boldsymbol{R}T}\right) = \exp\left(+\frac{z\boldsymbol{F}E^\ominus}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

8.6.2.2 *Reakční entropie a entalpie*

Pomocí zjištěné teplotní závislosti standardního rovnovážného napětí pak mohou být vypočteny i standardní reakční entropie a entalpie:

$$\Delta_\mathrm{r} S^\ominus = -\left(\frac{\partial \Delta_\mathrm{r} G^\ominus}{\partial T}\right)_p = z\boldsymbol{F}\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_\mathrm{r} H^\ominus = \Delta_\mathrm{r} G^\ominus + T\,\Delta_\mathrm{r} S^\ominus = z\boldsymbol{F}\left[T\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p - E^\ominus\right]$$

8.6.2.3 *Teplo*

Pro teplo vyměněné s okolím za konstantního tlaku z první věty termodynamické dostaneme (pro reaktanty v základních stavech)

$$Q = \Delta_\mathrm{r} U^\ominus + p\Delta_\mathrm{r} V - W_\mathrm{el} = \Delta_\mathrm{r} H^\ominus - \Delta_\mathrm{r} G^\ominus = T\Delta_\mathrm{r} S^\ominus$$

na rozdíl od systémů, které mohou konat pouze objemovou práci, kde je $Q = \Delta_\mathrm{r} H^\ominus$.

8.6.2.4 *Výpočet standardního rovnovážného napětí*

Standardní rovnovážné napětí lze měřit (viz odst. 8.6.1) nebo počítat ze standardních redukčních potenciálů, které jsou tabelovány,

$$E^\ominus = E^\ominus_\text{pravý} - E^\ominus_\text{levý}$$

Někdy se však nepodaří vhodný článek realizovat. Pak je možno využít aditivity standardních potenciálů.

Příklad. Např. redukci iontů Fe^{3+} na kov Fe,

$$\text{(A)} \qquad Fe^{3+} + 3\,e^- \;\rightarrow\; Fe \qquad\qquad \Delta_r G^\ominus(\text{A}) = -3\boldsymbol{F}E^\ominus(Fe^{3+}/Fe)$$

lze složit z redukce Fe^{3+} na nižší oxidační stupeň,

$$\text{(B)} \qquad Fe^{3+} + e^- \;\rightarrow\; Fe^{2+} \qquad\qquad \Delta_r G^\ominus(\text{B}) = -\boldsymbol{F}E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+})$$

a redukce Fe^{2+} na kov:

$$\text{(C)} \qquad Fe^{2+} + 2\,e^- \;\rightarrow\; Fe \qquad\qquad \Delta_r G^\ominus(\text{C}) = -2\boldsymbol{F}E^\ominus(Fe^{2}/Fe)$$

Pro $\Delta_r G^\ominus(\text{A})$ pak platí

$$\Delta_r G^\ominus(\text{A}) = \Delta_r G^\ominus(\text{B}) + \Delta_r G^\ominus(\text{C})$$

a tedy

$$-3\boldsymbol{F}E^\ominus(Fe^{3+}/Fe) = -\boldsymbol{F}E^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - 2\boldsymbol{F}E^\ominus(Fe^{2}/Fe)$$

$$E^\ominus(Fe^{3+}/Fe) = \frac{3-2}{3}\,E^\ominus(Fe^{2+}/Fe^{2+}) + \frac{2}{3}E^\ominus(Fe^{2+}/Fe)$$

Tato vazba mezi redukčními potenciály je označována jako **Lutherův vztah**. Dovoluje vypočítat neznámý standardní redukční potenciál. Standardní redukční potenciály představují vlastně jiný způsob tabelace standardních Gibbsových energií. Lutherův vztah vyjadřuje nezávislost na cestě pro Gibbsovy energie. Je nutno si však uvědomit, že standardní potenciály jsou (na rozdíl od Gibbsových energií) veličiny *intenzivní*. ■

8.6.3 *Určování rozpustnosti málo rozpustných solí*

Rozpustnost málo rozpustné soli je charakterizována součinem rozpustnosti, který je možno určit ze standardních potenciálů elektrod druhého druhu (viz odst. 8.4.2). Elektrodová reakce na elektrodě druhého druhu je kombinací dvou elementárních reakcí. Např. rozpouštění PbI_2

$$\text{(A)} \qquad PbI_2\,(s) \;\rightarrow\; Pb^{2+} + 2\,I^- \qquad\qquad \Delta_r G^\ominus(\text{A}) = -\boldsymbol{R}T\,\ln K_{PbI_2}$$

lze napsat jako rozdíl elektrodových reakcí na elektrodě jodidoolověné $Pb\,|\,PbI_2\,|\,I^-$ a na elektrodě olověné:

$$\text{(B)} \qquad \mathrm{PbI_2\,(s) + 2\,e^- \;\rightarrow\; Pb(s) + 2\,I^-} \qquad \Delta_\mathrm{r}G^\ominus(\mathrm{B}) = -2\boldsymbol{F}E^\ominus_{\mathrm{PbI_2\,|Pb\,|\,I^-}}$$

$$\text{(C)} \qquad \mathrm{Pb^{2+} + 2\,e^- \;\rightarrow\; Pb\,(s)} \qquad \Delta_\mathrm{r}G^\ominus(\mathrm{C}) = -2\boldsymbol{F}E^\ominus_{\mathrm{Pb^{2+}\,|\,Pb}}$$

Pro reakční Gibbsovu energii a pro součin rozpustnosti pak platí

$$\begin{aligned} \Delta_\mathrm{r}G^\ominus(\mathrm{A}) &= \Delta_\mathrm{r}G^\ominus(\mathrm{B}) - \Delta_\mathrm{r}G^\ominus(\mathrm{C}) \\ -\boldsymbol{R}T\,\ln K_{\mathrm{PbI_2}} &= -2\boldsymbol{F}E^\ominus_{\mathrm{PbI_2\,|Pb\,|\,I^-}} + 2\boldsymbol{F}E^\ominus_{\mathrm{Pb^{2+}\,|\,Pb}} \end{aligned}$$

8.6.4 *Měření pH*

K měření pH se kromě vodíkové elektrody v praxi častěji používá elektrody chinhydronové (odd. 8.4.3, antimonové (tab. 8.3) nebo skleněné (odd. 8.4.4).

Jak již bylo řečeno, individuální aktivitu jednoho druhu iontů však nelze stanovit. Při výpočtu se proto používají jisté aproximace. Použijeme-li např. k měření pH článku sestaveného z vodíkové elektrody, sycené pod standardním tlakem a nasycené kalomelové elektrody,

$$\ominus \quad \mathrm{Pt\,|\,H_2(g,}\,p^\mathrm{st}\mathrm{)\,|\,HCl\,(}a_{\mathrm{H^+}}\mathrm{)\,||\,KCl(nasycený)\,|\,Hg_2Cl_2(s)\,|\,Hg} \quad \oplus$$

je rovnovážné napětí dáno vztahem

$$E = E_{\mathrm{kal,\,nas}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\ln a_{\mathrm{H^+}} = E_{\mathrm{kal,\,nas}} + \mathrm{pH}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\cdot\ln 10\right)$$

$E_{\mathrm{kal,\,nas}}$ je potenciál nasycené kalomelové elektrody, který je uváděn v tabulkách elektrochemických potenciálů. V jeho výpočtu podle vztahu

$$E_{\mathrm{kal,\,nas}} = E^\ominus_{\mathrm{kal}} - \frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{F}}\,\ln a_{\mathrm{Cl^-}}$$

jsou však zahrnuty některé zjednodušující předpoklady.

V potenciometrii lze tedy maximálně dosáhnout toho, aby hodnoty pH naměřené potenciometricky byly konsistentní s hodnotami pH vypočtenými z termodynamických disociačních konstant. K praktickému měření se častěji než vodíkové elektrody používá elektrody skleněné (odst. 8.4.4.1), chinhydronové (odst. 8.4.3.1) nebo antimonové (elektroda druhého druhu, viz odd. 8.3).

8.6.5 *Stanovení disociačních konstant*

Disociační konstanty určujeme buď přesně z rovnovážného napětí vhodného článku bez kapalinového rozhraní, aniž použijeme měření pH, nebo přibližně z naměřených hodnot pH (odst. 8.6.4) v článcích s kapalinovými rozhraními, jejichž difuzní potenciály se díky solnému můstku sníží na minimum.

8.6.6 *Potenciometrické titrace*

Průběh reakcí látek, jejichž ionty určují potenciál některé vratné elektrody, může být sledován potenciometricky. Měrná elektroda se spojí s některou referenční elektrodou v článek a během titrace se měří jeho rovnovážné napětí. V bodě ekvivalence dojde k náhlé změně koncentrace titrovaných iontů, které svou aktivitou určují potenciál měrné elektrody, takže se náhle změní i napětí článku.

- Průběh neutralizačních reakcí a reakcí spojených s tvorbou komplexů, účastní-li se disociační rovnováhy komplexu ionty H^+, lze sledovat pomocí elektrod, jejichž potenciál závisí na pH.
- Indiferentními elektrodami lze sledovat průběh oxidačně-redukčních reakcí.
- Elektrodami druhého druhu lze sledovat průběh srážecích reakcí, jestliže málo rozpustná sůl vystupuje v této vratné elektrodě.

8.7 *Kinetika elektrodových dějů*

Chemická reakce na elektrodě se v mnoha směrech podobá reakci probíhající na povrchu pevného katalyzátoru. Na kovovou elektrodu lze totiž pohlížet jako na katalytický povrch, který usnadňuje přenos elektronů na molekuly a ionty chemicky reagujících látek stejně jako odebírání elektronů těmto částicím. Elektrodovou reakci je tedy možno považovat za soubor následných dějů podobně jako při heterogenní katalýze (kroky 2 a 6 nemusí nastat; jde např. o rozklad nebo tvorbu komplexního iontu v roztoku před přenosem elektronů nebo po něm):

1. difuze výchozích látek k elektrodě,
(2. reakce ve vrstvě roztoku, která těsně přiléhá k povrchu elektrody),
3. adsorpce výchozích látek na elektrodě,
4. přenos elektronů mezi adsorbovanými molekulami či ionty výchozích látek a elektrodou
5. desorpce produktů z elektrody
(6. reakce ve vrstvě roztoku, která těsně přiléhá k povrchu elektrody),
7. difuze produktů směrem od elektrody.

Je-li rychlost některého kroku menší než rychlost ostatních, je řídícím dějem (viz následné reakce, odd. 12.6.3). Malá rychlost některého z kroků je příčinou jevu označovaného jako **polarizace elektrod**.

8.7.1 *Polarizace elektrod*

Při průchodu elektrického proudu článkem dochází vlivem elektrodových dějů ke změnám ve složení elektrolytu, popř. i ke změnám na elektrodách. Tím se samozřejmě mění elektrodový potenciál příslušející původnímu bezproudovému stavu. Tyto potenciálové změny, které se označují jako **elektrolytická polarizace**, mohou být vyvolány jednak proudem vznikajícím v uzavřeném článku, jednak proudem, který je přiváděn na elektrody z cizího zdroje. Podle příčin, které vedly ke změně elektrodového potenciálu rozeznáváme polarizaci **koncentrační** a **chemickou**.

8.7.1.1 Koncentrační polarizace

Koncentrační polarizace je vyvolána změnou koncentrace iontu, na němž závisí elektrodový potenciál; řídícím dějem je transportní proces – difuze.

Příklad. Ponoříme-li např. do roztoku $AgNO_3$ dvě stříbrné elektrody, nabijí se na stejný potenciál a napětí tohoto článku bude nulové. Vložíme-li na elektrody stálé vnější napětí, bude článkem procházet proud, který způsobí, že se na záporné elektrodě bude vylučovat Ag z Ag^+ , kladná elektroda bude do roztoku vysílat ionty Ag^+. V okolí kladné elektrody se tedy hromadí Ag^+, které jsou difuzí částečně odváděny do roztoku; v okolí záporné elektrody se naopak Ag^+ vyčerpávají. ■

Tím vznikne galvanický koncentrační článek, jehož rovnovážné napětí (E_p) je namířeno proti vnějšímu napětí U. Je-li R odpor článku, pak proud I, který jím prochází při tomto vnějším napětí má podle Ohmova zákona

$$I = \frac{U - E_\mathrm{p}}{R}$$

Hodnota E_p je dána (stejně jako u galvanických článků) rozdílem hodnot potenciálů příslušných elektrod. Pokud je polarizace vyvolána pouze koncentračními změnami v okolí elektrod, jsou její hodnoty v dostatečně koncentrovaných roztocích při malých proudových hustotách poměrně malé a lze je ještě snížit mícháním a zvyšováním teploty (podporuje vyrovnávání koncentračních rozdílů difuzí).

8.7.1.2 Chemická polarizace

Chemická polarizace je podmíněna vznikem produktů při elektrolýze buď u povrchu elektrody nebo v roztoku. Řídícím dějem je přenos náboje. Pro osvětlení tohoto jevu porovnáme dva případy.

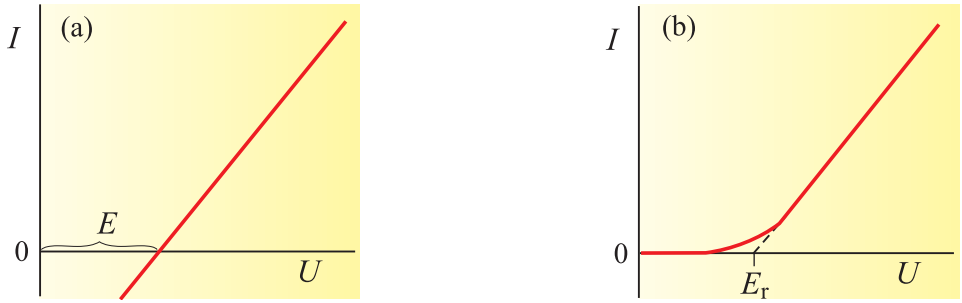
Příklad. Platinová elektroda potažená Pt-černí, sycená vodíkem za normálního tlaku, spojená s chlorovou elektrodou (Pt+Pt-čerň, sycená chlorem), obě ponořené do roztoku HCl a připojené k vnějšímu zdroji.

$$\ominus \quad \mathrm{Pt\ (Pt\text{-}čerň)\,|\,H_2(g)\,|\,HCl\,|\,Cl_2(g)\,|\,Pt\ (Pt\text{-}čerň)} \quad \oplus$$

Závislost proudu, procházejícího touto soustavou, na napětí vnějšího zdroje má tvar podle obr. 8.10a. Pro $U < E$ se soustava chová jako galvanický článek, produkující energii na úkor $\Delta_\mathrm{r}G$ reakce H_2 (g) + Cl_2 (g) = HCl (aq). Když U dosáhne hodnoty E, je $I = 0$ a při $U > E$ je proud opačného směru a probíhá elektrolýza. ■

Příklad. Dvě lesklé platinové elektrody, jedna sycená vodíkem, druhá chlorem, ponořené do roztoku HCl a připojené k vnějšímu zdroji.

$$\ominus \quad \mathrm{Pt\ (lesklá)\,|\,H_2(g)\,|\,HCl\,|\,Cl_2(g)\,|\,Pt\ (lesklá)} \quad \oplus$$



Obr. 8.10: Závislost proudu na vnějším napětí (a) pro případ kdy nedochází k polarizaci, (b) pro případ kdy se uplatňuje koncentrační polarizace

Závislost proudu na vnějším napětí pro tento případ ukazuje obr. 8.10b. Zpočátku se na záporné elektrodě vylučují malá množství vodíku,

$$H^+ + e^- \rightarrow H_2(g)$$

a na kladné elektrodě malá množství chloru

$$Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + e^-$$

Tím vznikne galvanický článek, jehož rovnovážné napětí je stejně velké, ale opačného směru než vnější napětí; proud tedy soustavou prakticky neprochází – došlo k **chemické polarizaci**. Produkty pomalu difundují do vodného roztoku HCl. Dalším zvyšováním napětí se na elektrodách vyloučí tolik plynů, že jejich parciální tlak dosáhne hodnoty vnějšího tlaku a začnou se uvolňovat bublinky chloru a vodíku, které unikají do atmosféry – bylo dosaženo tzv. **rozkladného napětí** roztoku HCl o dané koncentraci.

Rozkladné napětí E_r je tedy definováno jako hodnota polarizujícího napětí, při kterém dochází ke zřetelnému rozkladu elektrolytu; je možno jej odhadnout jako rozdíl hodnot standardních potenciálů elektrod (v limitě $I = 0$ je $E_p = E_r$) nebo stanovit experimentálně ze závislosti proudu procházejícího soustavou I na plynule zvětšovaném polarizujícím napětí U. Hodnota získaná extrapolací prudce rostoucí přímkové části je rovna rozkladnému napětí (viz obr. 8.10). Slabý proud, který prochází článkem před dosažením rozkladného napětí, vzniká tím, že produkty elektrolýzy zvolna difundují do roztoku a nahrazování jejich úbytku způsobuje průchod ekvivalentního množství elektřiny (tzv. zbytkové proudy).

Chemickou polarizaci nelze na rozdíl od polarizace koncentrační potlačit mícháním, ale je třeba odstranit produkty vznikající polarizací chemickou cestou, tj. reakcí s vhodnou látkou – depolarizátorem. Někdy je naopak polarizace výhodná. Např. v polarografii umožňuje kvantitativní analýzu.

Míra, do jaké se určité elektroda zpolarizuje, závisí:

- Na povaze elektrody:
  - Polarizovatelné elektrody se zpolarizují již nepatrným proudem. Nejznámějším příkladem tzv. dokonale polarizovatelné elektrody je rtuťová kapková elektroda, které použil ke studiu elektrolytické polarizace poprvé J. Heyrovský. Jeho studie vyústily ve vypracování analytické metody, tzv. **polarografie**, která využívá posloupnosti vybíjení iontů k jejich identifikaci a kvantitativnímu stanovení.
  - Nepolarizovatelné elektrody odolávají polarizaci. Reagující látka je přítomna jako nadbytečná pevná látka na povrchu elektrody (např. u kalomelové elektrody) nebo ve formě dostatečně koncentrovaného roztoku slabého elektrolytu (např. vodíková elektroda v roztoku pufru).
- Na proudové hustotě. Polarizace elektrod vzrůstá s proudovou hustotou. Spojíme-li v článek dvě elektrody, jednu s malým povrchem, druhou s velkým povrchem, omezí se polarizace výhradně na malou elektrodu.

8.7.2 *Přepětí*

Vylučovací potenciály při elektrolýze se u většiny kovových iontů (mimo např. Fe, Co, Ni) shodují s vratnými potenciály danými Nernstovou rovnicí. V ostatních případech, zejména u plynů, bývá potenciál potřebný k vybití, vyšší. Rozdíl mezi experimentálně zjištěným vylučovacím potenciálem při elektrolýze a vratným potenciálem daným Nernstovou rovnicí se nazývá **přepětí** η. Význam existence přepětí v praxi je značný. V řadě případů se snažíme je odstranit nebo alespoň snížit, protože se jím zvyšuje napětí potřebné při elektrolýze (a tím i spotřeba energie); někdy je však užitečné.

Největší teoretický i praktický význam má **přepětí vodíku a kyslíku**. Prvořadou důležitost mají zejména dva případy:

- Při elektrolytické redukci představuje přepětí zvýšení redukčního potenciálu, což umožňuje uskutečnění redukcí, které by při nižším napětí vůbec neprobíhaly (např. na kato-

dách z olova, zinku, nebo rtuti lze redukovat nitrobenzen až na anilin, zatímco na platině nebo mědi, kde je přepětí malé, pouze na benzidin).

- Kdyby nebylo velkého přepětí vodíku na olovu, neredukoval by se na katodě síran olovnatý, ale vylučoval by se vodík, který má o 0,35 V kladnější potenciál ($E^{\ominus}(\mathrm{Pb}\,|\,\mathrm{PbSO_4}\,|\,\mathrm{SO_4^{2-}}) = -0{,}35\,\mathrm{V}$) a nebylo by možno nabít akumulátor, protože veškerá energie dodávaná akumulátoru by se spotřebovala na rozklad vody.

Velikost přepětí závisí nejenom na materiálu elektrody, ale i na jakosti jejího povrchu. Na pH roztoku přepětí prakticky nezávisí, s rostoucí teplotou klesá asi o 2 mV/K. S rostoucí proudovou hustotou naopak roste. Tato závislost je v širokém rozmezí proudových hustot i dobře vystižena empirickou Tafelovou rovnicí

$$\eta = a + b \ln i$$

Konstanta a závisí na povaze kovové elektrody, konstanta b zůstává pro různé kovy přibližně stejná.

8.7.3 *Koroze*

Elektrochemie hraje důležitou roli při vysvětlení koroze, zvláště ve vodných roztocích. Jako korozi označujeme chemické rozrušení kovů v důsledku působení vnějšího prostředí. Toto porušování kovů závisí jednak na povaze kovu a jednak na povaze prostředí, s kterým je kov ve styku. Podstatným činitelem při korozi je vlhkost nebo přímo vodné prostředí a veškeré korozní děje lze chápat jako děje elektrochemické.

Nejběžnějším případem je koroze kovů ve vlhkém ovzduší. Při této atmosférické korozi se na povrchu vytváří tenká vodná vrstva obsahující rozpuštěné látky, takže jde o roztok elektrolytu. Povrch kovu obsahuje nehomogenity (vznikající z různých příčin) a to umožňuje vznik potenciálových rozdílů a tím vznik tzv. lokálních článků, které jsou spojeny nakrátko. Na jejich záporných elektrodách, které jsou v nauce o korozi označovány jako **anodická fáze**, se kov rozpouští, na kladných (tzv. **katodická fáze**) se obvykle vylučuje vodík,

$$\mathrm{H^+ + e^- \;\rightarrow\; H_2(g)}$$

Vlhký kyslík depolarizuje vodíkové elektrody,

$$\mathrm{O_2(g) + 4\,H^+ + 2\,e^- \;\rightarrow\; 2\,H_2O}$$

a tím napomáhá rozpouštění kovu na anodické fázi lokálního článku.

Pro **protikorozní ochranu** byla vypracována řada metod. Kromě natírání nebo smaltování přichází v úvahu pokrytí daného kovu vrstvou jiného kovu. Vrstva ušlechtilejšího kovu bude působit ochranně pouze tehdy, bude-li kompaktní. Jakmile se poruší, stává se chráněný kov, kterým bývá nejčastěji železo, anodickou fází a začne se rozpouštět. Z tohoto hlediska je výhodnější vytvoření povlaku z kovu méně ušlechtilého (např. pozinkování železa), protože při poškození ochranné vrstvy se bude rozpouštět ochranný kov, neboť tentokrát představuje anodickou fázi on.

Tzv. **katodická ochrana** kovů ve styku s vodným prostředím (např. parní kotle nebo lodní stěny) spočívá ve vytvoření potenciálního rozdílu mezi chráněným a ochranným kovem tak, aby na chráněném kovu probíhalo vylučování vodíku (tj. katodický děj) a na ochranném děj anodický.

Jako protikorozní se osvědčují i povrchové vrstvy, které vznikly chemickou reakcí s vnějším prostředím (sulfidové, oxidové, fosfátové ...). Známá je ochrana tzv. **pasivací**, tj. vytvořením souvislé oxidové vrstvičky, která znemožňuje anodické rozpouštění. Např. pasivaci železa lze provést ponořením do koncentrované kyseliny dusičné nebo do velmi koncentrovaného roztoku zásady s přídavkem oxidačního činidla. U hliníku a hořčíku stačí k vytvoření takové vrstvičky pouhý styk s vzdušným kyslíkem.

8.8 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.

8.8.1 Články primární

Jsou to články na jedno použití, jejichž činností se elektroaktivní látky spotřebují.

V minulosti byl nejrozšířenější **suchý článek Leclanchéův** o napětí 1,5 V, který je dodnes často používán.

$$\ominus \quad \mathrm{Zn} \,|\, (\mathrm{NH_4Cl} + \mathrm{ZnCl_2}) \,|\, \mathrm{MnO_2} \,|\, \mathrm{C} \quad \oplus$$

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:

$$\ominus \quad \mathrm{Li} \,|\, \mathrm{LiBr\,(v\ CH_3CN)} \,|\, \mathrm{SO_2\,(v\ C)} \quad \oplus$$

Jinými příklady mohou být články Li–SO_2Cl_2, Li–MnO_2 nebo Li–CF_x.

8.8.2 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**,

$$\ominus \quad \mathrm{Pb} \,|\, \mathrm{PbSO_4\,(s)} \,|\, \mathrm{H_2SO_4\,(20\text{–}30\,hm.\,\%)} \,|\, \mathrm{PbO_2(s)} \,|\, \mathrm{Pb} \quad \oplus$$

v němž probíhá reakce:

$$\mathrm{Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4} \underset{\text{nabíjení}}{\overset{\text{vybíjení}}{\rightleftarrows}} \mathrm{2\,PbSO_4 + 2\,H_2O}$$

Dříve se často používal levný **Edisonův (Ni-Fe) akumulátor**:

$$\ominus \quad \mathrm{Fe} \,|\, \mathrm{KOH\,(20\%)} \,|\, \mathrm{Ni(OH)_3} \,|\, \mathrm{Ni} \quad \oplus$$

v němž na kladné elektrodě probíhá redukce Ni^{3+} na Ni^{2+} na záporné elektrodě reakce Fe na $Fe(OH)_2$ a tedy celkem

$$\mathrm{Fe + 2\,Ni(OH)_3} \underset{\text{nabíjení}}{\overset{\text{vybíjení}}{\rightleftarrows}} \mathrm{Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2}$$

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 cena[6]. Jako příklad uvedeme článek

$$\ominus \quad \mathrm{Li\ (v\ C)} \,|\, \mathrm{LiBF_4\ nebo\ polymer} \,|\, \mathrm{Li_{0,5}CoO_2} \quad \oplus$$

ve kterém se lithium pohlcené v grafitové anodě při vybíjení oxiduje na Li^+,

$$\mathrm{0{,}5\,Li + Li_{0,5}CoO_2} \underset{\text{nabíjení}}{\overset{\text{vybíjení}}{\rightleftarrows}} \mathrm{LiCoO_2}$$

[6] Tento typ uvedla na svět firma Sony, která je také majitelem příslušných patentů a od ostatních výrobců přirozeně vyžaduje patřičné licenční poplatky.

8.8.3 Palivové články

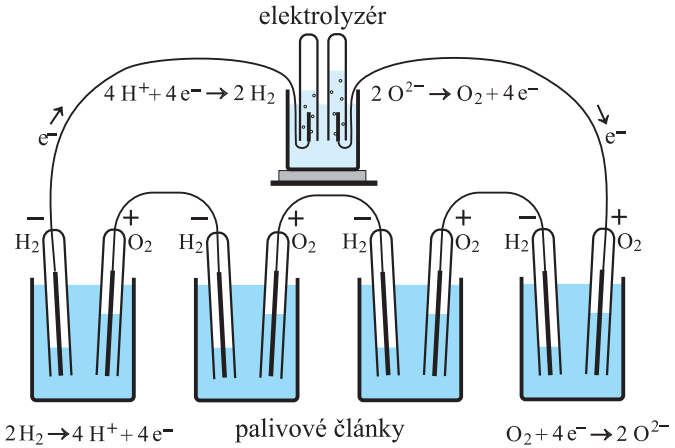
Palivové články jsou elektrochemická zařízení, která umožňují přímou přeměnu chemické energie obsažené v palivu na elektrickou bez mezistupně mechanické práce a tedy s výrazně vyšší účinností (až přes 60 %). Pracují na podobném principu jako galvanické články, avšak díky plynulému dodávání paliva k anodě a okysličovadla 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.

Koncepci prvního palivového článku vytvořil v r. 1839 britský soudce, vědec a vynálezce sir William Robert Grove. Prováděl elektrolýzu vody a vznikající plyny zachytával do převrácených nádobek naplněných elektrolytem, uvnitř nichž byly umístněny elektrody. Po odpojení zdroje proudu tento systém samovolně generoval napětí. Grove správně usoudil, že se jedná o důsledek procesu inverzního k původní elektrolýze. Poprvé tedy odhalil princip jednoduchého kyslíko-vodíkového palivového článku. Jeho článek měl platinové elektrody umístěné ve skleněných trubičkách, jejichž dolní konec byl ponořen do roztoku kyseliny sírové jakožto elektrolytu a horní uzavřená část byla vyplněna kyslíkem a vodíkem (obr. 8.11). Napětí takového článku bylo přibližně 1 V. Jako indikátor generovaného elektrického napětí a proudu sloužila nádobka, ve které probíhala elektrolýza vody. Celé zařízení však neprodukovalo dostatek elektřiny, aby bylo použitelné v průmyslu.

Termín „palivový článek“ (fuel cell) poprvé použili v roce 1889 Ludwig Mond a Charles Langer, kteří se pokusili vytvořit funkční článek pracující se vzduchem a svítiplynem. V r. 1890 William White Jacques poprvé zkusil v článku použít jako elektrolyt kyselinu fosforečnou.

Pravděpodobně první úspěšné zařízení s palivovým článkem, kyslíko-vodíkový článek používající niklové elektrody (levnější alternativu ke katalyzátorům Monda a Langera), vyvinul v roce 1932 britský inženýr Francis Thomas Bacon. Kyselý elektrolyt nahradil zásaditým (KOH), který pracoval stejně dobře jako kyselý, ale neměl korozívní účinky na elektrody. V roce 1959 sestrojil Bacon se spolupracovníky 5 kW systém s palivovým článkem.

Praktické aplikace palivových článků spadají do 60. let 20. století. V té době použila NASA palivové články jako zdroj elektrické energie pro vesmírné moduly Apollo. Tímto popudem byl nastartován intenzívní pokrok ve vývoji palivových článků v nejrůznějších zemích jak na univerzitách a v laboratořích, tak i v průmyslu. Začaly se (a odborný tisk nebyl výjimkou) objevovat nepřiměřeně optimistické prognózy. Předpovídalo se například, že do konce tisíciletí nastane soumrak klasických spalovacích a dieselových motorů (svět ovládnou elektromobily poháněné vysoce výkonnými palivovými články), uplatnění článků vzroste i v mnoha dalších odvětvích od letectví až po lehký průmysl, v řadě aplikací postupně vytěsní klasické baterie apod. Později ovšem tento optimismus s rostoucími nároky na materiály a technologii výroby poněkud ochladl. Ukazuje se, že palivové články nelze především z cenových důvodů stále ještě počítat k běžně dostupným zdrojům elektrické energie. Lze však očekávat, že jejich význam do budoucna určitě poroste; příčinou je především relativně vysoká účinnost přeměny energie a pozitivní dopad na životní prostředí.



Obr. 8.11: Schematické znázornění prvního palivového článku

Tento trend potvrzuje i fakt, že velké množství teoretických i firemních pracovišť (včetně všech významných světových výrobců automobilů) vynakládá nemalé prostředky na jejich další intenzivní výzkum.

Stejně jako v případě klasických způsobů přeměny chemické energie na elektrickou je i palivový článek založen na spalování, tj. oxidaci paliva. Na rozdíl od běžného spalování jsou zde reagující složky odděleny přepážkou, která musí být nepropustná pro palivo, musí být kvalitním elektrickým izolantem a zároveň musí umožnit průchod iontů vznikajících v průběhu reakce.

Základními prvky každého palivového článku jsou dvě elektrody – záporná anoda, na kterou je kontinuálně přiváděno palivo, a kladná katoda, na kterou je kontinuálně přiváděn oxidant. Elektrony jsou vedeny vnějším elektrickým obvodem a konají práci.

Jako oxidační činidlo je využíván téměř výhradně kyslík, a to jak čistý, tak vzdušný. Volba optimálního paliva, resp. jeho zdroje, však dosud představuje poměrně významný problém. Palivem mohou být plynné, kapalné i pevné látky. Zatím nejčastěji používaným palivem je však čistý vodík, který může v palivovém článku přímo reagovat za vývoje elektrického proudu a z hlediska vlastních elektrodových dějů představuje ideální variantu. Má hned několik významných předností. Na zemi se vyskytují obrovské zásoby tohoto prvku, i když vázaného v různých sloučeninách. Jeho hlavní potenciální zdroj představuje voda. Významnou výhodou

je rovněž množství energie na jednotku hmotnosti, které obsahuje, stejně tak jako jeho značná reaktivita. Za důležitou lze dále považovat jeho nejedovatost a ekologickou nezávadnost produktu jeho spalování, tj. vody. Toto jsou významné argumenty, které hovoří vesměs pro vodík jako nejperspektivnější palivo budoucnosti a důvody intenzivního rozvíjení koncepce vodíkového hospodářství. Velký problém v případě vodíku jako paliva však představuje jeho příprava, uskladnění a přeprava i jeho explozivita.

Protože vodík není vhodným palivem pro všechny aplikace palivových článků, je věnována velká pozornost i tzv. nepřímým palivům, ze kterých je vodík uvolňován reformovacím procesem. Mezi nejvýznamnější nepřímé zdroje vodíku patří zemní plyn, methan, methanol, ethanol, případně čpavek. Reformováním těchto zdrojů vodní parou nebo tzv. parciální oxidací při vysokých teplotách vzniká vodík s oxidy uhlíku. Protože ve většině palivových článků jsou používány katalyzátory na bázi platiny, je zapotřebí po provedeném reformování odstranit CO, který způsobuje otravu těchto katalyzátorů. Za potenciální nepřímá paliva do palivových článků jsou považovány i současné kapalné pohonné hmoty do spalovacích motorů automobilů. Dokonce se podařilo vyvinout i prototyp palivového článek spalujícího přímo uhlí.

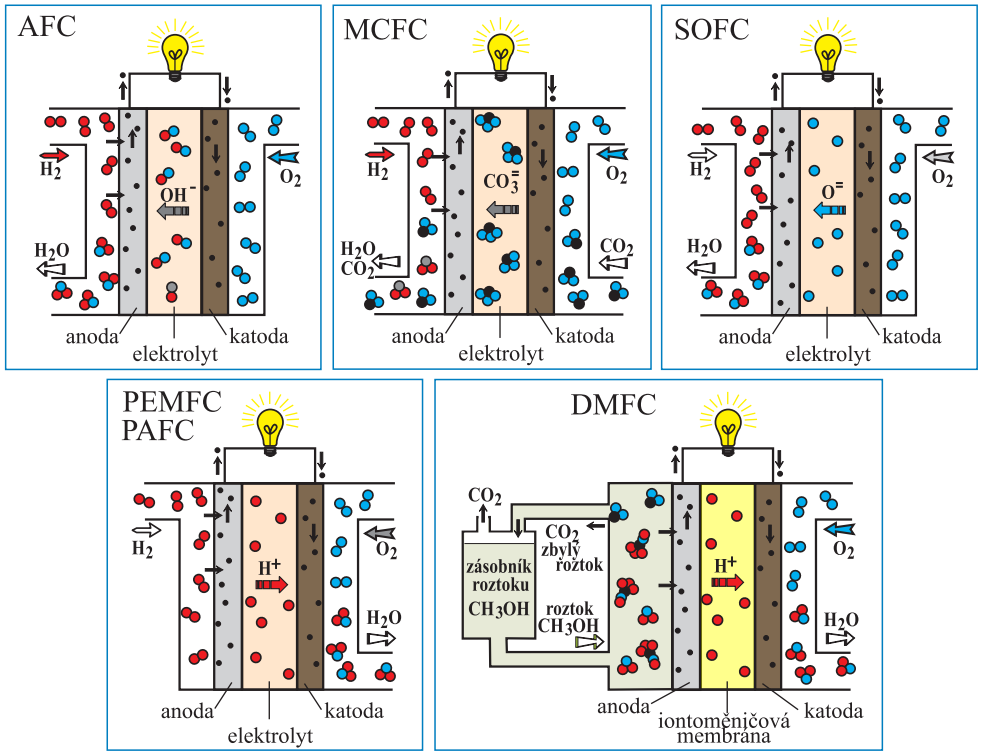
V poslední době se pro řadu aplikací s využitím palivových článků ukazuje methanol jako velmi perspektivní kapalné palivo. Již v současné době byla vyrobena řada prototypů palivových článků, ve kterých je používán jako přímé palivo bez potřeby reformování.

Záporná elektroda musí být uzpůsobena skupenství přiváděného paliva. Je-li palivem plyn, musí být pórovitá, aby byl umožněn co nejlepší kontakt mezi plynnou, kapalnou a pevnou fází. Je-li palivem kapalina, pracuje palivová elektroda pouze s pevnou a kapalnou fází, takže jemná porézní struktura ztrácí na důležitosti. Rozhodujícím faktorem se nyní stává velikost aktivního povrchu elektrody, poněvadž palivo se k ní přivádí rozpuštěné v elektrolytu. Vzhledem k tomu, že okysličovadlem je zpravidla plyn, platí pro kladnou elektrodu stejné zásady, jako pro zápornou s možným stykem všech tří fází.

Je-li provozní teplota článku nízká, musí být povrch elektrod navíc opatřen vhodným katalyzátorem příslušných reakcí. Známá je především platina nebo palladium. Tyto kovy jsou ovšem velmi drahé, a proto se v současné době hledají látky, které by je byly schopny nahradit.

Existuje několik základních druhů palivových článků, které se od sebe liší především použitým elektrolytem a pracovní teplotou (závorky obsahují zkratky běžně užívané v literatuře):

- Alkalické články (AFC – alkaline fuel cell), v nichž je elektrolytem zpravidla zředěný roztok hydroxidu draselného, pracují při teplotách 60–200 °C. V alkalickém prostředí je kinetika katodické reakce, tj. redukce kyslíku, podstatně rychlejší než v prostředí ky-



Obr. 8.12: Základní typy palivových článků. AFC – alkalické články, MCFC – články s roztavenými uhličitany, SOFC – články s pevnými oxidy, PEMFC – články s pevnými polymery, PAFC – články s kyselinou fosforečnou, DMFC – methanolové palivové články

selém, i když anodická reakce, tj. oxidace vodíku, je poněkud pomalejší než v kyselém prostředí. Proto mají alkalické články mezi palivovými články nejvyšší elektrochemickou účinnost. Jejich správná funkce však značně závisí na čistotě použitých plynů, což jejich provoz zdražuje natolik, že se používají jen tam, kde je k dispozici elektrolyticky získaný vodík a kde nerozhodují náklady na jeho získávání (vojsko, vesmírná a podmořská zařízení).

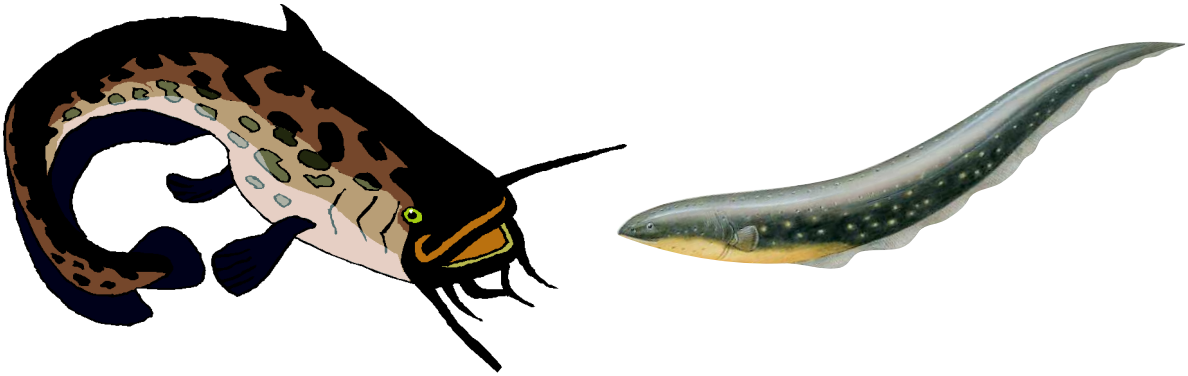
- Články s pevnými polymery (PEMFC – proton exchange membrane fuel cell), v nichž je elektrolytem protonově vodivá polymerní membrána (PEM); pracovní teploty 25–100 °C.

- Methanolové palivové články (DMFC – direct methanol fuel cell) jsou zvláštním případem nízkoteplotních palivových článků s pevným polymerním elektrolytem, které využívají paliva ve formě methanolu přímo, bez jeho reformace na vodík. Na anodě dochází k oxidaci methanolu,

$$CH_3OH + H_2O \;\rightarrow\; CO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^-$$

  přes několik reakčních mezistupňů, které výrazně zpomalují reakční rychlost v porovnání s vodíkem. Provozní teplota článku je podobná jako u PEMFC, případně poněkud vyšší v závislosti na použité polymerní membráně a způsobu přívodu metanolu. Výhodou methanolu jako paliva je skutečnost, že ho lze snadno získat ze zemního plynu nebo obnovitelných zdrojů biomasy, má vysokou specifickou energii, je kapalný při provozní teplotě článku a především existující infrastruktura transportu a distribuce benzínu a nafty může být snadno využita pro methanol. Nevýhodou methanolu je jeho jedovatost a hořlavost.
- Články s kyselinou fosforečnou (PAFC – phosphoric acid fuel cell). Výhodou PAFC je jednoduchá konstrukce, vysoká tepelná, chemická a elektrochemická stabilita a nízká těkavost elektrolytu při provozní teplotě článku 150–200 °C. Současné konstrukční materiály umožnily zvýšit koncentraci kyseliny na 85%, (kyselina je obvykle stabilizována v SiC matrici), což zvýšilo vodivost elektrolytu a vedlo k omezení koroze elektrod na uhlíkovém nosiči.
- Články s roztavenými uhličitany (MCFC – molten carbonate fuel cell) pracují při teplotách 600–700 °C. Elektrolytem je tavenina uhličitanu (Li_2CO_3/K_2CO_3 nebo Na_2CO_3) stabilizovaná v anorganické matrici ($LiAlO_2$). Solné taveniny ve funkci elektrolytu jsou však značně agresivní a vyžadují konstrukční materiály s vysokou antikorozní schopností. Tento typ článku pracuje s vysokou účinností (až 60%).
- Články s pevnými oxidy, nejčastěji oxidem zirkonia s přídavkem oxidu ytritého (SOFC – solid oxide fuel cell), pracovní teploty 650–1000 °C. Zatímco ve všech předchozích případech byl elektrolyt tvořen volně pohyblivými ionty (ať již disociovanými nebo ve formě taveniny), v tomto případě jsou všechny součásti článku pevné a k přenosu náboje dochází prostřednictvím iontů kyslíku pohybujících se vakancemi v pevné oxidické struktuře.

V porovnání s konvenčními energetickými zdroji mají palivové články řadu výhod jako je vysoká účinnost energetické transformace v důsledku přímé přeměny chemické energie paliva na



Obr. 8.13: Biologické palivové články v přírodě

energii elektrickou, velmi nízké emise škodlivin (o několik řádů nižší než u ostatních technologií spalování fosilních paliv), dlouhé periody mezi občasnými poruchami, možnost použití různých paliv (po úpravě), téměř nehlučný provoz v důsledku absence pohyblivých částí. Mezi hlavní nevýhody patří především vysoké investiční náklady, citlivost k některým příměsím v palivu, případně v okysličovadle, dosud příliš nízká životnost a pokles účinnosti s dobou provozu.

Kromě uvedených typů palivových článků existují i biologické palivové články – zařízení, která přeměňují biochemickou energii na energii elektrickou katalytickým působením mikroorganismů nebo enzymů. Elektrony získané při oxidaci substrátu (např. glukózy)

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,H_2O \;\rightarrow\; 6\,CO_2 + 24\,H^+ + 24\,e^-$$

přecházejí na anodu a jsou vedeny vnějším okruhem na katodu, protony procházejí membránou do katodového prostoru, kde dochází k reakci

$$6\,O_2 + 24\,H^+ + 24\,e^- \;\rightarrow\; 12\,H_2O$$

Biologické palivové články jsou dosud v plenkách, i když bioelektrické jevy byly pozorovány už dávno (žabí stehýnka, Luigi Galvani 1790)

S palivovými články se setkáváme i v přírodě. Elektrický úhoř a sumec představují biologickou verzi palivového článku, v němž jako palivo slouží přijímaná potrava.

Kapitola 9

Transport molekul a iontů

V rovnovážných soustavách nejsou veličiny charakterizující systém funkcemi místa ani času. V nerovnovážných soustavách však probíhají nevratné pochody, které směřují k vyrovnání místních rozdílů:

- koncentrační rozdíly vyvolávají difuzi,
- rozdíly potenciálů vyvolávají elektrický proud,
- teplotní rozdíly se vyrovnávají tokem tepla,
- nestejná postupná rychlost se projeví vnitřním třením (viskozitou).

Z molekulárního hlediska lze všechny tyto kinetické jevy vykládat jako přenos některé molekulární veličiny:

- difuzi jako transport samotných molekul,
- elektrický proud jako transport nabitých částic,
- tok tepla jako transport molekulární energie,
- vnitřní tření (viskozitu) jako projev transportu hybnosti

(řadíme k nim také efuzi – unikání molekul plynu z nádoby malým otvorem). Uvedené jevy jsou označovány jako **transportní**. Jejich molekulární mechanismus je podobný a jsou popisovány stejnými fenomenologickými rovnicemi.

Rychlost transportního děje je vyjádřena **tokem** J, který udává množství molekulární veličiny X, přenesené jednotkovou plochou za jednotku času:

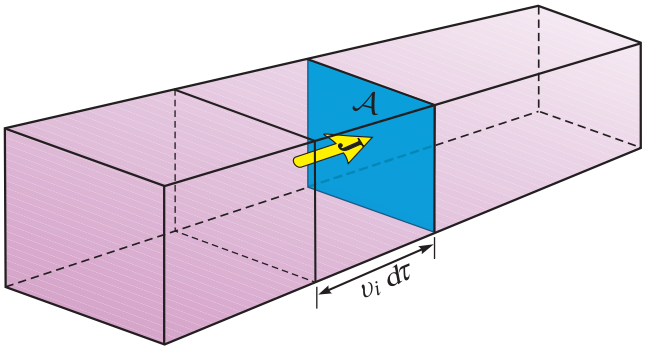
$$J = \frac{\mathrm{d}X}{\mathcal{A}\,\mathrm{d}\tau} \tag{9.1}$$

kde $\mathcal{A}$ je plocha, jejíž rovina je kolmá na směr toku. Rovnice (9.1) platí pro jednorozměrný případ toku. Ve vícerozměrném prostoru je tok vektor, jehož složky představují toky v jednotlivých směrech.

Experimentální pozorování ukazují, že tok je obvykle úměrný změně jiné vlastnosti se vzdáleností (gradientu) s konstantou úměrnosti vyjadřující tok odpovídající veličiny při jednotkovém gradientu.

$$\text{tok } J = -\,\text{konstanta} \cdot \text{gradient} \tag{9.2}$$

Znaménko mínus zdůrazňuje, že transport se děje opačným směrem než je směr gradientu. V dalším budeme uvažovat izotermický systém, v němž nedochází k chemické reakci a na který nepůsobí mechanické síly, takže nedochází k transportu tepla ani k proudění.



Obr. 9.1: Difuzní tok

9.1 *Difuze*

9.1.1 *Difuzní tok*

Nejjednodušším případem difuze je pohyb molekul způsobený koncentračním gradientem v jednom směru, např. ve směru osy y. Koncentrační gradient udává, jak se mění koncentrace se vzdáleností od zvoleného počátku. Látkové množství difundující složky i, které za jednotku času projde jednotkovou plochou kolmou ke směru difuze je **difuzní tok** J_i. Kladná hodnota J_i znamená tok ve směru kladné osy y, $J_i < 0$ tok ve směru záporné osy y. Difuzní tok může být vyjádřen také pomocí makroskopické rychlosti složky, v_i (průměr rychlostí mnoha molekul složky i v daném místě) a její koncentrace c_i, jak ukazuje následující úvaha.

Za časový interval $\mathrm{d}\tau$ projdou zvoleným průřezem o ploše $\mathcal{A}$ všechny částice, které se nacházejí ve vzdálenosti $v_i\,\mathrm{d}\tau$ od tohoto průřezu, tedy v objemu $v_i\,\mathrm{d}\tau\,\mathcal{A}$ (obr. 9.1). Pro příslušné látkové množství platí $\mathrm{d}n_i = v_i\,\mathrm{d}\tau\,\mathcal{A}\,c_i$ a pro difuzní tok

$$J_i = \frac{\mathrm{d}n_i}{\mathcal{A}\,\mathrm{d}\tau} = \frac{v_i\,\mathrm{d}\tau\,\mathcal{A}\,c_i}{\mathcal{A}\,\mathrm{d}\tau} = v_i\,c_i \tag{9.3}$$

9.1.2 *První Fickův zákon*

Pohyb molekul se děje směrem klesající koncentrace a závisí na koncentračním gradientu, $\partial c_i/\partial y$, v daném místě a daném čase. Tuto závislost popisuje první Fickův zákon[1].

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \tag{9.4}$$

Symbol parciální derivace znamená, že veličiny jsou také funkcí teploty, tlaku, popř. času. Při stacionární difuzi je koncentrační gradient konstantní. Příkladem uspořádání při měření stacionární difuze je difuzní cela, na jejímž dolním konci je udržována konstantní koncentrace sycením roztoku rozpouštěním tuhé fáze a na horním konci je udržována nulová koncentrace omýváním pomalým proudem čistého rozpouštědla.

Koeficient úměrnosti D_i, tzv. **difuzní koeficient**, je číselně roven látkovému množství difundující složky i, které projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním gradientu. Jednotkou difuzního koeficienty v soustavě SI je $\mathrm{m^2\,s^{-1}}$. Difuzní koeficient závisí na teplotě, tlaku a v neposlední řadě na velikosti částic. Vztah mezi difuzním koeficientem, teplotou a velikostí částic může být odvozen z termodynamiky.

Maximální neobjemová práce spojená s transportem jedné částice složky i z míst, kde je její chemický potenciál μ_i, do míst o chemickém potenciálu $\mu_i + \mathrm{d}\mu_i$, v systému, kde chemický potenciál závisí na souřadnici y, je

$$\mathrm{d}W = \frac{1}{\boldsymbol{N_A}} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial y}\right)_{T,p} \mathrm{d}y$$

Práci je možno vyjádřit i pomocí difuzní síly $\mathcal{F}_{\mathrm{dif}}$ jako

$$\mathrm{d}W = -\mathcal{F}_{\mathrm{dif}} \mathrm{d}y$$

Porovnáním obou vztahů dostaneme:

$$\mathcal{F}_{\mathrm{dif}} = -\frac{1}{\boldsymbol{N_A}} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial y}\right)_{T,p}$$

[1] Odvodil v r. 1855 německý fyziolog A. E. Fick.

Pro chemický potenciál složky i v roztoku platí $\mu_i = \mu_i^{\mathrm{st}} + \boldsymbol{R}T \ln a_i$, kde standardní potenciál μ_i^{st} je pouze funkcí teploty, a_i je aktivita složky i, kterou je v ideálním roztoku možno nahradit relativní koncentrací, c_i/c^{st}

$$\mathcal{F}_{\mathrm{dif}} = -\frac{\boldsymbol{R}T}{\boldsymbol{N_A}} \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial y}\right)_{T,p} \qquad (\mathcal{F}_{\mathrm{dif}})_{\mathrm{id}} = -\frac{\boldsymbol{k_B}\,T}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial y}\right)_{T,p}$$

Difuzní síla je po velmi krátké době nerovnoměrného pohybu vykompenzována silou odporu viskózního prostředí, kterou lze vyjádřit jako součin koeficientu tření (f_i) a rychlosti pohybu částice (v_i), $\mathcal{F}_{\text{tření}} = f_i\, v_i$, takže platí

$$v_i = -\frac{\boldsymbol{k_B}T}{f_i\, c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial y}\right)_{T,p}$$

Porovnáním tohoto vztahu s rovnicemi (9.3) a (9.4) dostaneme **Einsteinovu rovnici pro difuzní koeficient**

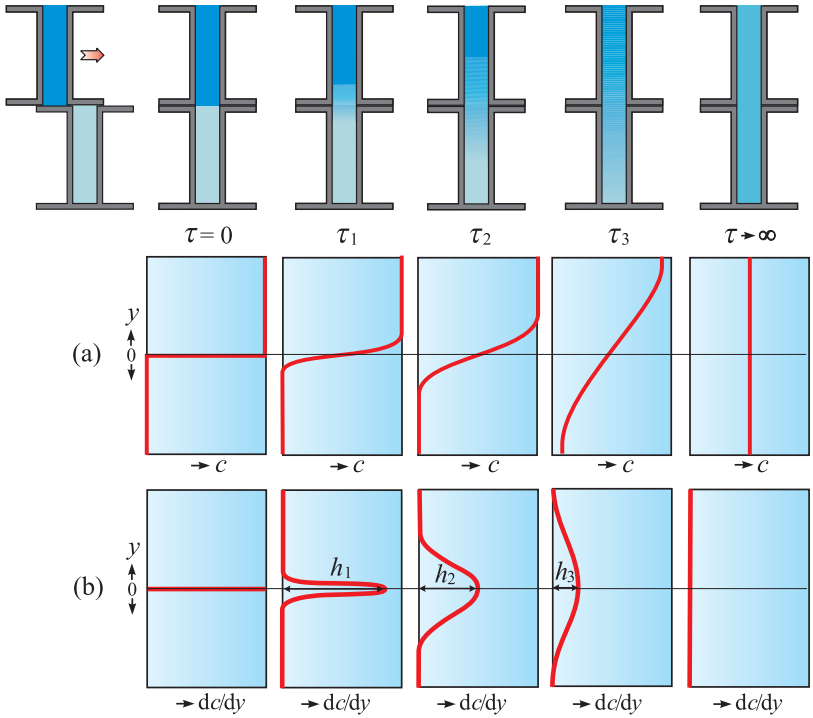
$$D_i = \frac{\boldsymbol{k_B}T}{f_i} \tag{9.5}$$

popř. **rovnici Einsteinovu-Stokesovu**, v níž je koeficient tření vyjádřen ze Stokesovy rovnice pro kulovité částice

$$D_i = \frac{\boldsymbol{k_B}T}{6\pi\eta r_i} \tag{9.6}$$

I když byla Stokesova rovnice odvozena pro pohyb makroskopické koule v kapalině, bylo zjištěno, že Einsteinova-Stokesova rovnice platí s rozumnou přesností nejen pro koloidní částice (velikost 1 až 1000 nm – viz kap. 11), ale i pro výpočet rozměrů molekul a hydratovaných iontů v kapalině.

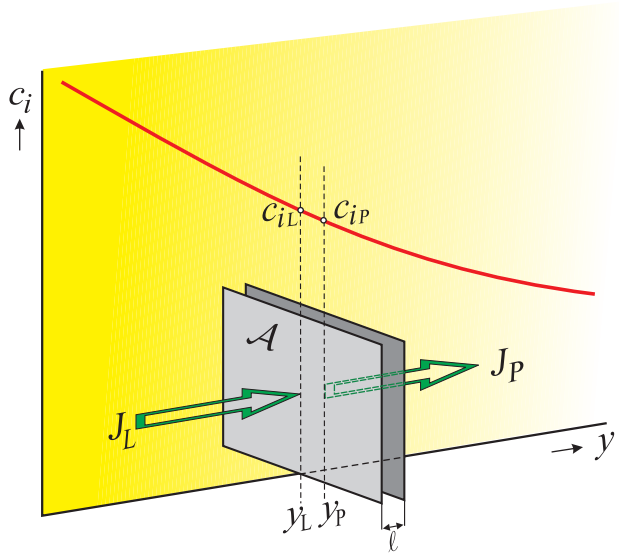
Hodnoty difuzních koeficientů u plynů jsou kolem $10^{-5}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$, ve vodném prostředí se difuzní koeficienty např. pro malé a středně velké molekuly pohybují v hodnotách řádu $10^{-9}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$, pro makromolekuly v řádu $10^{-11}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$. Extrémně pomalá je difuze v tuhých látkách (D je řádově $10^{-20}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$).



Obr. 9.2: Průběh nestacionární difuze. (a) Průběh koncentrace v různých časech, (b) průběh koncentračního gradientu

9.1.3 *Druhý Fickův zákon*

Jestliže se koncentrační gradient mění s časem, mluvíme o nestacionární difuzi. Průběh nestacionární difuze může být ilustrován obrázkem 9.2, který znázorňuje měření difuzního koeficientu metodou volné difuze. Roztok v horní části kyvety se posunutím ve směru šipky uvede do styku s čistým rozpouštědlem nebo méně koncentrovaným roztokem ve spodní části kyvety. Tím se vytvoří ostré koncentrační rozhraní, které se v průběhu difuze rozplývá. Vhodnou analytickou metodou se pak měří koncentrace v různých místech systému a v různých časech od počátku pokusu. Z průběhu koncentrace (obr. 9.2a) nebo koncentračního gradientu (obr. 9.2b) může být pak stanovena hodnota difuzního koeficientu (např. z rovnice (9.8)).



Obr. 9.3: Ilustrace k odvození 2. Fickova zákona

Rychlost změny koncentrace v určitém místě systému v tomto případě popisuje druhý Fickův zákon:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \tag{9.7}$$

Druhý Fickův zákon odvodíme následující úvahou. Uvažujme tenký prostor omezený dvěma ploškami $\mathcal{A}$ (obr. 9.3). Koncentrace v místě y_L je $c_{i\mathsf{L}}$, koncentrace v místě $y_\mathsf{P} = y_\mathsf{L} + \ell$ je $c_{i\mathsf{P}} = c_{i\mathsf{L}} + \ell \cdot (\partial c_i / \partial y)$. Množství látky (mol), které do uvažovaného prostoru o objemu vstoupí za časový interval $\mathrm{d}\tau$ levou ploškou je $J_\mathsf{L} \mathcal{A} \mathrm{d}\tau$, takže vzrůst molární koncentrace, způsobený tokem zleva, je

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial \tau}\right)_\mathsf{L} = \frac{J_\mathsf{L} \mathcal{A}\, \mathrm{d}\tau}{\mathcal{A} \ell\, \mathrm{d}\tau} = \frac{J_\mathsf{L}}{\ell}$$

Tok opouštějící uvažovaný prostor na pravé straně je J_P. S tím souvisí změna koncentrace

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial \tau}\right)_\mathsf{P} = \frac{J_\mathsf{P} \mathcal{A}\, \mathrm{d}\tau}{\mathcal{A} \ell\, \mathrm{d}\tau} = \frac{J_\mathsf{P}}{\ell}$$

Celková změna koncentrace je

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_i}{\partial \tau} &= \left(\frac{\partial c_i}{\partial \tau}\right)_{\mathsf{L}} - \left(\frac{\partial c_i}{\partial \tau}\right)_{\mathsf{P}} = \frac{J_{\mathsf{L}}}{\ell} - \frac{J_{\mathsf{P}}}{\ell} = \frac{1}{\ell}\left[\left(-D_i\,\frac{\partial c_i}{\partial y}\right)_{\mathsf{L}} - \left(-D_i\,\frac{\partial c_i}{\partial y}\right)_{\mathsf{P}}\right] \\ &= \frac{1}{\ell}\left[-D_i\left(\frac{\partial c_i}{\partial y}\right)_{\mathsf{L}} + D_i\left(\frac{\partial c_i}{\partial y}\right)_{\mathsf{L}} + \ell D_i\,\frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2}\right] = D_i\,\frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2}\end{aligned}$$

Druhý Fickův zákon je diferenciální rovnice druhého řádu vzhledem k prostorové souřadnici a prvního řádu vzhledem k času. Jejím řešením dostaneme koncentraci jako funkci místa a času. Pro řešení je nutno zvolit vhodné okrajové a počáteční podmínky, tj. zvolit nějaký model. Např. pro uspořádání znázorněné na obr. 9.2 je rozložení koncentrací (obr. 9.2a) popsáno rovnicí

$$c_i(y,\,\tau) = \frac{n_0}{\mathcal{A}\,(\pi D_i \tau)^{1/2}}\,\exp\left(-\frac{y^2}{4D_i\tau}\right) \tag{9.8}$$

kde n_0 je celkové látkové množství difundující složky přítomné na počátku v rovině $y = 0$.

9.2 *Pohyb iontů v elektrickém poli*

Ve fyzice jsme se naučili, že v elektricky vodivé homogenní látce, která obsahuje nositele proudu, tj. pohyblivé částice s nábojem (elektrony, ionty), jsou tyto částice za nepřítomnosti vnějšího elektrického pole v neustálém statisticky neuspořádaném pohybu, takže nevzniká pozorovatelný pohyb náboje – libovolným myšleným řezem systému prochází za stejnou dobu stejné množství nábojů v obou směrech. V homogenním elektrickém poli o intenzitě E nastane usměrněný uspořádaný pohyb nábojů – prochází elektrický proud. Tento transport náboje popisuje **Ohmův zákon**, $I = U/R$. R je odpor vůči vedení proudu, který závisí na materiálu, z něhož je vodič zhotoven a je přímo úměrný délce ℓ, nepřímo úměrný ploše průřezu vodiče $\mathcal{A}$

$$R = \rho \frac{\ell}{\mathcal{A}} \tag{9.9}$$

kde ϱ je měrný odpor, číselně rovný odporu krychle s průřezem $1\,\mathrm{m}^2$ kolmým ke směru proudu. Tato vlastnost materiálu už nezávisí na rozměrech vodiče. Jeho převrácená hodnota je **měrná vodivost (měrná konduktivita)** κ, která se vyjadřuje v jednotkách $\Omega^{-1}\,\mathrm{m}^{-1} = \mathrm{S}\,\mathrm{m}^{-1}$. Z Ohmova zákona[2] plyne, že měrná vodivost je rovna proudu, který při jednotkové intenzitě elektrického pole prochází jednotkovou plochou:

$$\kappa = \frac{\ell}{U} \cdot \frac{I}{\mathcal{A}} = \frac{I}{E\mathcal{A}} \tag{9.10}$$

kde $E = U/\ell$ je intenzita elektrického pole. Měrná vodivost charakterizuje schopnost vodiče převádět elektrický proud. Jednoznačnou konstantou je však pouze pro tuhé látky, u roztoků ještě závisí na jejich koncentraci.

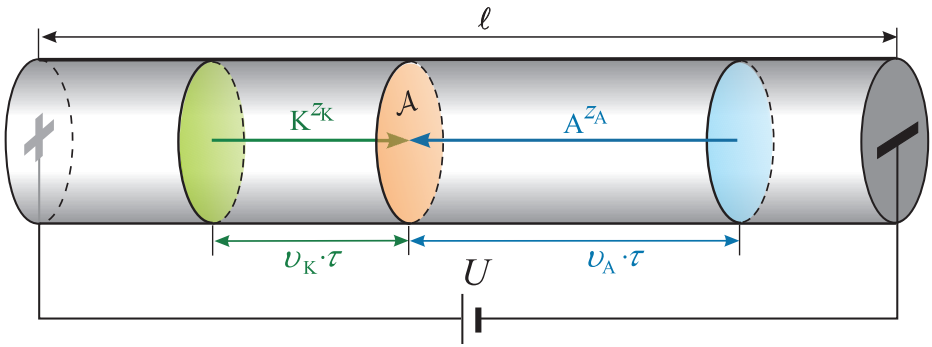
9.2.1 *Měrná vodivost a vlastnosti iontů*

Elektrický proud v roztocích elektrolytů je realizován pohybem iontů. Je proto třeba zjistit vztah mezi vodivostí a vlastnostmi iontů. Pohyb (migraci) iontů charakterizujeme jejich absolutní rychlostí v_i (pro kationty $i = \mathrm{K}$, pro anionty $i = \mathrm{A}$), popř. jejich **pohyblivostí** u_i,

[2] Připomeňme si, že Ohmův zákon může být přepsán do tvaru, který (až na znaménko) odpovídá tokové rovnici (9.2):

$$\frac{I}{\mathcal{A}} = \kappa \frac{U}{\ell}$$

.



Obr. 9.4: Odvození podílu kationtů a aniontů na vedení elektrického proudu. ℓ je vzdálenost elektrod, U napětí mezi elektrodami, v_{K} a v_{A} jsou rychlosti kationtů a aniontů

tj. rychlostí pohybu v elektrickém poli o jednotkové intenzitě, bez ohledu na směr pohybu, která je definována jako podíl rychlosti iontu ve směru působení elektrického pole a intenzity elektrického pole:

$$u_i = \frac{v_i}{E}$$

Pohyblivost je vyjadřována v jednotkách $\mathrm{m^2\,V^{-1}\,s^{-1}}$.

Abychom odvodili vztah mezi vodivostí roztoku, koncentrací iontů a jejich pohyblivostmi, uvažujme trubici délky ℓ a průřezu $\mathcal{A}$ (obr. 9.4) obsahující roztok elektrolytu, který disociuje podle rovnice

$$\mathsf{K}_{\nu_{\mathsf{K}}}\mathsf{A}_{\nu_{\mathsf{A}}} = \nu_{\mathsf{K}}\mathsf{K}^{z_{\mathsf{K}}} + \nu_{\mathsf{A}}\mathsf{A}^{z_{\mathsf{A}}} \tag{9.11}$$

Za předpokladu úplné disociace je koncentrace kationtů $c_{\mathsf{K}} = \nu_{\mathsf{K}}c$, koncentrace aniontů $c_{\mathsf{A}} = \nu_{\mathsf{A}}c$, ($c$ je analytická koncentrace elektrolytu před disociací). Při vložení stejnosměrného napětí U na trubici nastává v roztoku elektrolytu pohyb kladných a záporných iontů v opačných směrech, což je vzhledem k jejich nesouhlasným nábojům ekvivalentní dvěma proudům stejného směru, které dávají výsledný proud rovný jejich součtu,

$$I = I_{\mathsf{A}} + I_{\mathsf{K}}$$

kde I_{A} je proud způsobený všemi anionty a I_{K} proud způsobený kationty. Podle konvence, která byla zavedena již v počátcích nauky o elektřině, je za směr proudu považován směr pohybu kladných nábojů. I když dnes je známo, že např. v kovech je elektrický proud tvořen proudem elektronů, je tato konvence stále dodržována. Zvolíme si v trubici určitý průřez a budeme sledovat, jaký náboj přenesou pohybující se ionty za jednotku času. Za určitou dobu τ projdou

tímto průřezem všechny ionty, které jsou na počátku vzdáleny nejméně o $v_i\tau$, tj. všechny ionty obsažené v objemu $v_i\tau\mathcal{A}$. Těchto iontů je $v_i\tau\mathcal{A}\cdot c_i\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$ (c_i je koncentrace iontů i) a každý nese náboj $z_i\boldsymbol{e}$. Průchod iontů i způsobí proud

$$I_i = \frac{Q_i}{\tau} = \frac{v_i\tau c_i\cdot\mathcal{A}\boldsymbol{N}_\mathbf{A}\cdot z_i\boldsymbol{e}}{\tau} = v_i c_i\mathcal{A}z_i\boldsymbol{F} \tag{9.12}$$

($\boldsymbol{N}_\mathbf{A}\boldsymbol{e} = \boldsymbol{F}$) Je-li přítomno s druhů iontů, je celkový proud dán součtem

$$I = \sum_{i=1}^{s} I_i = A\boldsymbol{F}\sum_{i=1}^{s} v_i c_i z_i$$

Pro měrnou vodivost pak platí

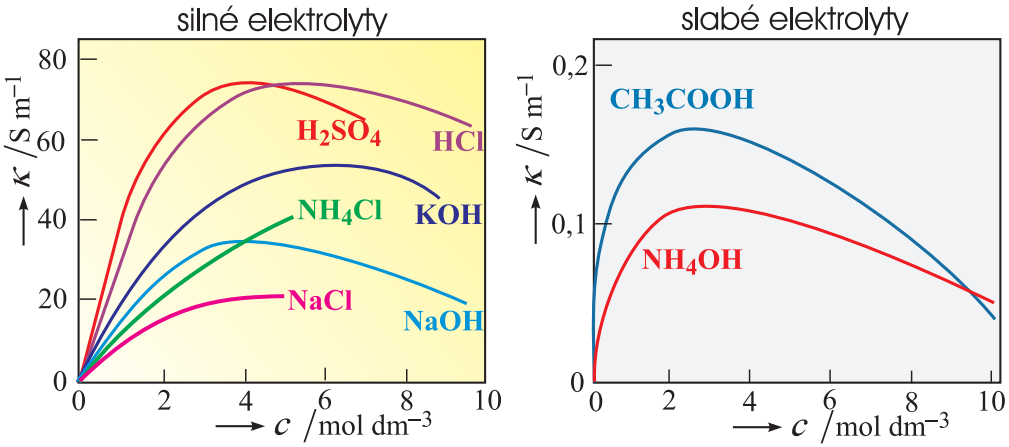
$$\kappa = \frac{1}{E\mathcal{A}}I = \frac{\mathcal{A}\boldsymbol{F}}{\mathcal{A}}\sum_{i=1}^{s}\frac{v_i}{E}c_i z_i = \boldsymbol{F}\sum_{i=1}^{s}u_i c_i z_i = \sum_{i=1}^{s}\kappa_i$$

kde κ_i jsou měrné vodivosti jednotlivých iontů. Pro náš uvažovaný elektrolyt platí

$$\kappa = \kappa_\mathrm{K} + \kappa_\mathrm{A} = (u_\mathrm{K}z_\mathrm{K}\nu_\mathrm{K} + u_\mathrm{A}z_\mathrm{A}\nu_\mathrm{A})\boldsymbol{F}c$$

Celková konduktivita roztoku je tedy (za předpokladu ideálního chování) úměrná koncentraci elektrolytu, iontové příspěvky ke konduktivitě jsou úměrné iontovým koncentracím, což lze ostatně na základě představy, že schopnost roztoku převádět proud je tím větší, čím větší je množství částic nesoucích náboj, očekávat. Ve skutečnosti však přímá úměrnost mezi měrnou vodivostí a koncentrací neplatí ani pro silné elektrolyty (obr. 9.5). Do určité koncentrace vodivost s koncentrací roste (i když ne lineárně). Při vyšších koncentracích klesá

- u slabých elektrolytů pro snižující se stupeň disociace a s tím související malý počet volných iontů,
- u silných elektrolytů pro rušivý vliv iontových atmosfér – při velké koncentraci volnému pohybu iontů brání odpor prostředí (tzv. **viskozitní efekt**), pohyb nesouhlasně nabitých iontů opačným směrem (**elektroforetický efekt**), deformace iontové atmosféry vlivem jejího přitahování k opačné straně, než k jaké je přitahován centrální ion (**asymetrický efekt**) a tzv. **relaxační efekt**, způsobený zpožděním při vytváření iontové atmosféry).



Obr. 9.5: Koncentrační závislost měrné vodivosti reálných roztoků silných a slabých elektrolytů

9.2.2 *Molární vodivost*

Konduktivita je tedy dána pohyblivostí iontů, jejich koncentrací a nábojem. V domnění, že vyloučí vliv koncentrace, zavedl Kohlrausch novou veličinu, **iontovou vodivost**

$$\lambda_i = \frac{\kappa_i}{c_i} = u_i z_i \boldsymbol{F} \tag{9.13}$$

a **molární vodivost elektrolytu**[3]

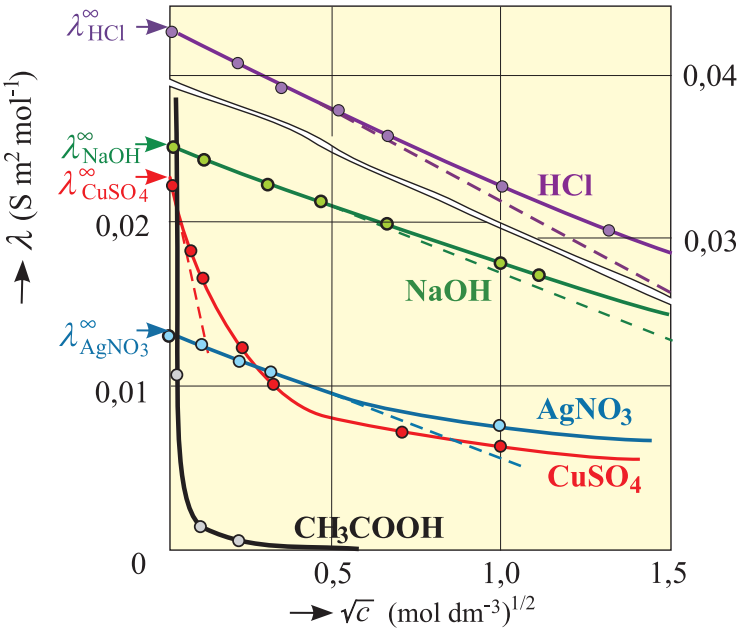
$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = (u_\mathrm{K} z_\mathrm{K} \nu_\mathrm{K} + u_\mathrm{A} z_\mathrm{A} \nu_\mathrm{A})\boldsymbol{F} = \nu_\mathrm{K}\lambda_\mathrm{K} + \nu_\mathrm{A}\lambda_\mathrm{A} \tag{9.14}$$

[3]Původně to byla „**ekvivalentová vodivost**“, definovaná jako

$$\lambda_{e_i} = \frac{\kappa_i}{z_i c_i} = u_i \boldsymbol{F}$$

$$\lambda_e = \frac{\kappa}{z_\mathrm{K}\nu_\mathrm{K} c} = \frac{\kappa}{z_\mathrm{A}\nu_\mathrm{A} c} = (u_\mathrm{K} + u_\mathrm{A})\boldsymbol{F}$$

S ní se také setkáte ve starší literatuře; podle doporučení Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (IUPAC) se však látkové množství dnes již nemá vyjadřovat v ekvivalentech.



Obr. 9.6: Koncentrační závislost molární vodivosti

Molární vodivost je vyjadřována v jednotkách $\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}$ (při vyjádření koncentrace v $\mathrm{mol\,m^{-3}}$).

Průběh koncentrační závislosti molární vodivosti u silných a slabých elektrolytů se výrazně liší. V ideálních roztocích *silných* elektrolytů je molární vodivost nezávislá na koncentraci, v ideálních roztocích *slabých* elektrolytů je závislost λ na celkové koncentraci c dána koncentrační závislostí stupně disociace.

V reálných roztocích, jak ukazuje obr. 9.6), není ani molární vodivost silných elektrolytů nezávislá na koncentraci a molární vodivost tedy není charakteristickou konstantou pro daný elektrolyt. Tou je teprve její limitní hodnota λ^∞, získaná extrapolací na nulovou koncentraci:

$$\lambda^\infty = \lim_{c\to 0} \lambda \qquad\qquad \lambda_i^\infty = \lim_{c\to 0} \lambda_i$$

Tato extrapolace je snadná pouze u silných elektrolytů, ale u slabých elektrolytů ji není možno provést, protože v oblasti zajímavé pro extrapolaci, tj. při takových zředěních, kde hodnoty λ

začínají strmě stoupat, jsou experimentální hodnoty vodivosti již zatíženy velkými neurčitostmi. Pro určení λ^∞ se pak využívá zákona o nezávislém putování iontů (viz dále).

Pro koncentrační závislost λ roztoků silných elektrolytů nalezl Kohrausch čistě empiricky[4] vztah

$$\lambda = \lambda^\infty - k\sqrt{c}$$

kde k je empirická konstanta. Limitní hodnota λ^∞ není vodivost čistého rozpouštědla, ale vodivost roztoku, který obsahuje jeden mol daného elektrolytu v tak velkém množství rozpouštědla, že jednotlivé ionty na sebe nepůsobí.

Tímto vztahem se řídí roztoky solí při nepříliš velkých koncentracích a pro roztoky solí s jednomocnými ionty platí lépe než pro roztoky solí s vícemocnými ionty (viz obr. 9.6).

9.2.3 *Zákon o nezávislé migraci (putování) iontů*

Při vzájemném porovnávání hodnot limitních molárních vodivostí u různých elektrolytů Kohlrausch zjistil, že rozdíly jejich hodnot u solí, které mají společný ion, nezávisí na povaze tohoto iontu. Např.:

	$\lambda^\infty/(\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}})$		$\lambda^\infty/(\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}})$		$\lambda^\infty/(\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}})$
KCl	0,01499	KI	0,01504	$KClO_4$	0,01400
NaCl	0,01265	NaI	0,01270	$NaClO_4$	0,01165
rozdíl	0,00234	rozdíl	0,00234	rozdíl	0,00236

Z toho Kohlrausch odvodil závěr, že při mezním zředění je limitní molární vodivost součtem dvou na sobě nezávislých členů, z nichž jeden je charakteristický pro kation, druhý pro anion:

$$\lambda^\infty = \nu_\mathrm{K}\lambda_\mathrm{K}^\infty + \nu_\mathrm{A}\lambda_\mathrm{A}^\infty \tag{9.15}$$

Tento vztah je označován jako **Kohlrauschův zákon nezávislé migrace iontů**. Na základě Kohrauschova zákona je možno počítat hodnoty limitní molární vodivosti slabých elektrolytů, které není možno zjistit extrapolací na nulovou koncentraci. Jako příklad může být uveden výpočet limitní molární vodivosti organických kyselin z hodnot λ^∞ jejich solí, které jsou naopak silnými elektrolyty. Tak např. λ^∞ kyseliny octové lze vypočítat z těchto známých hodnot:

[4] V limitě pro malé koncentrace lze tento vztah odvodit podobným způsobem jako Debyeův-Hückelův vztah, odd. 13.7.2.

$$\begin{aligned}
\lambda^{\infty}_{\mathrm{CH_3COONa}} &= 0{,}0091\ \mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}} \\
\lambda^{\infty}_{\mathrm{HCl}} &= 0{,}0426\ \mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}} \\
\lambda^{\infty}_{\mathrm{NaCl}} &= 0{,}012645\ \mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\lambda^{\infty}_{\mathrm{CH_3COOH}} &= \lambda^{\infty}_{\mathrm{CH_3COONa}} + \lambda^{\infty}_{\mathrm{HCl}} - \lambda^{\infty}_{\mathrm{NaCl}} \\
(&= \overbrace{\lambda^{\infty}_{\mathrm{CH_3COO^-}} + \lambda^{\infty}_{\mathrm{Na^+}}} + \overbrace{\lambda^{\infty}_{\mathrm{H^+}} + \lambda^{\infty}_{\mathrm{Cl^-}}} - \overbrace{\lambda^{\infty}_{\mathrm{Na^+}} - \lambda^{\infty}_{\mathrm{Cl^-}}}\ ) \\
&= 0{,}0091 + 0{,}0426 - 0{,}012645 = 0{,}03908\,\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}
\end{aligned}$$

Je patrné, že hodnota $\lambda^{\infty}_{\mathrm{CH_3COOH}}$ je souměřitelná s hodnotou $\lambda^{\infty}_{\mathrm{HCl}}$, při nekonečném zředění tedy mizí rozdíl mezi silnými a slabými elektrolyty.

9.2.4 *Molární vodivost a stupeň disociace*

Na rozdíl od dřívějších představ o rozsahu elektrolytické disociace vyslovil r. 1887 Svante Arrhenius na základě experimentálních dat o vodivosti názor, že v roztoku elektrolytu se ustavuje rovnováha mezi nedisociovanými molekulami rozpuštěné látky a ionty, které při disociaci vznikají. Štěpení elektrolytu na ionty může v roztocích probíhat do značné míry a při velmi nízkých koncentracích je tento rozpad téměř úplný. Převodu náboje se pak zúčastní veškerá rozpuštěná látka. Při menších zředěních (tj. při vyšších koncentracích), kdy elektrolyt není úplně disociován, rozhoduje o molární vodivosti jen jeho disociovaná část. Za předpokladu, že vodivosti iontů nejsou závislé na koncentraci vyjádřil Arrhenius molární vodivost elektrolytu při daném zředění pomocí stupně disociace α

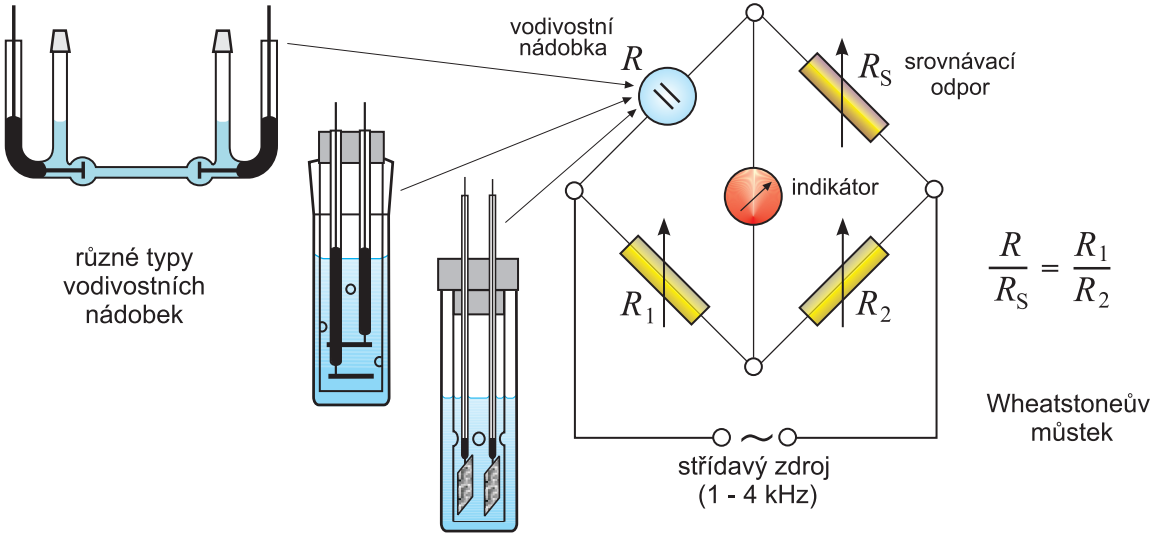
$$\lambda = \alpha\,\lambda^{\infty} = \alpha\,(\nu_{\mathrm{K}}\,\lambda^{\infty}_{\mathrm{K}} + \nu_{\mathrm{A}}\,\lambda^{\infty}_{\mathrm{A}}) \tag{9.16}$$

Arrhenius porovnával stupeň disociace vypočtený jako poměr molární vodivosti naměřené při dané koncentraci a její limitní molární vodivosti:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}} \tag{9.17}$$

s hodnotami zjištěnými z osmotických měření pro řadu solí a dostal celkem uspokojivou shodu.

Pozdější vývoj teorie elektrolytické disociace ukázal, že u slabých elektrolytů, u nichž jsou nedisociované molekuly v rovnováze s příslušnými ionty, je tato Arrheniova představa o stupni disociace v podstatě správná. V případě silných elektrolytů, které jsou úplně disociovány již vysokých koncentracích, však nelze této interpretace vodivostního poměru λ/λ^{∞} použít.



Obr. 9.7: Měření vodivosti

9.2.5 *Vodivostní měření*

Měrná vodivost roztoků se zjišťuje podle vztahu (9.9) z hodnoty odporu roztoku naměřeného můstkovou metodou (Wheatstoneův můstek) stejně jako u vodičů I. třídy za použití vodivostních nádobek různého typu (obr. 9.7). Stejnosměrný proud je však pro měření nevhodný, neboť by docházelo k elektrolýze. Proto se obvykle používá střídavý proud o frekvenci 1 až 4 kHz. Elektrody jsou často platinové, pokryté platinovou černí, aby se zamezilo jejich porušení rovnovážných podmínek v okolí elektrod (tzv. polarizace). K výpočtu měrného odporu je zapotřebí znát délku a plochu průřezu vodiče, což je u elektrolytů obtížné. Místo toho se vodivostní nádobka okalibruje: změříme odpor nádobky naplněné roztokem o známé vodivosti, např. KCl, pomocí něhož vyjádříme poměr $\ell/\mathcal{A}$, který se nazývá **odporová konstanta nádobky** C (její rozměr je m^{-1}). Pak platí

$$\kappa = \frac{C}{R} \qquad \text{kde} \qquad C = \frac{\ell}{\mathcal{A}} = R_{\mathrm{KCl}}\,\kappa_{\mathrm{KCl}}$$

Při měření vodivosti zředěných roztoků je třeba od naměřené vodivosti odečíst vodivost vody použité k přípravě roztoku, aby se získala vodivost samotného elektrolytu (při 18 °C je vodivost destilované vody $70 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{S\,m^{-1}}$, vodivost tzv. vodivostní vody, tj. vody dokonale zbavené všech rozpuštěných látek včetně plynů, je $3{,}8 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{S\,m^{-1}}$).

9.2.6 *Aplikace vodivostních měření*

9.2.6.1 *Disociační konstanta slabých elektrolytů*

Při disociaci slabého, např. uni-univalentního elektrolytu BA o počáteční relativní koncentraci $c_{\mathrm{rel}} = c/c^{\mathrm{st}}$:

$$\mathrm{BA} \;\rightarrow\; \mathrm{B^+} + \mathrm{A^-}$$

jsou relativní koncentrace jednotlivých složek

$$(c_{\mathrm{BA}})_{\mathrm{rel}} = c_{\mathrm{rel}}\,(1-\alpha) \qquad (c_{\mathrm{B^+}})_{\mathrm{rel}} = c_{\mathrm{rel}}\,\alpha \qquad (c_{\mathrm{A^+}})_{\mathrm{rel}} = c_{\mathrm{rel}}\,\alpha$$

Pro disociační konstantu platí

$$K = \frac{a_{\mathrm{B^+}}\,a_{\mathrm{A^-}}}{a_{\mathrm{AB}}} = \frac{\gamma_{\mathrm{B^+}}\,\gamma_{\mathrm{A^-}}}{\gamma_{\mathrm{BA}}}\,\frac{(c_{\mathrm{B^+}})_{\mathrm{rel}}\,(c_{\mathrm{A^-}})_{\mathrm{rel}}}{(c_{\mathrm{BA}})_{\mathrm{rel}}} = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\mathrm{BA}}}\,\frac{\alpha^2\,c_{\mathrm{rel}}^2}{c_{\mathrm{rel}}\,(1-\alpha)}$$

Za stupeň disociace dosadíme za vztahu (9.17)

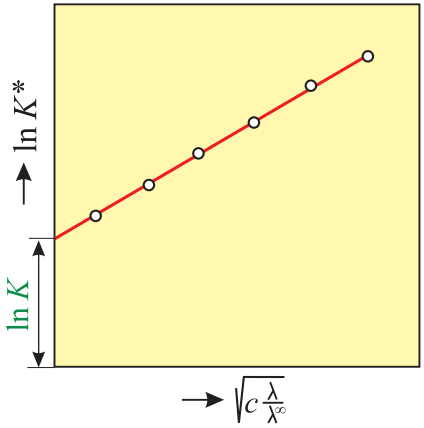
$$K = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\mathrm{BA}}}\,\frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda^\infty}\right)^2 c_{\mathrm{rel}}}{1-\frac{\lambda}{\lambda^\infty}} = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\mathrm{BA}}}\left[c_{\mathrm{rel}}\,\frac{\lambda^2}{\lambda^\infty\,(\lambda^\infty-\lambda)}\right] = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{\mathrm{BA}}}\,K^* \tag{9.18}$$

Pro velmi zředěné roztoky slabých elektrolytů, kde je možno považovat aktivitní koeficienty za jednotkové, dostaneme

$$K = K^* = c_{\mathrm{rel}}\,\frac{\lambda^2}{\lambda^\infty(\lambda^\infty-\lambda)}$$

Tato rovnice je označována jako **Ostwaldův zřeďovací zákon**, který vyjadřuje změny molární vodivosti s koncentrací. Disociační konstantu K získáme extrapolací naměřených dat na nulovou koncentraci. Předpokládáme, že pro nedisociovaný elektrolyt platí $\gamma_{\mathrm{BA}} = 1$ a že střední aktivitní koeficient je možno vyjádřit limitním Debyeovým-Hückelovým zákonem (5.99)):

$$\ln\gamma_{\pm} = -A\,z_{\mathrm{K}}\,z_{\mathrm{A}}\,\sqrt{I}$$



Obr. 9.8: Stanovení disociační konstanty slabých elektrolytů z vodivostních měření

Např. pro uni-univalentní elektrolyt je

$$I = \frac{1}{2}(c\alpha + c\alpha) = c\alpha = c\frac{\lambda}{\lambda^\infty} \qquad z_\mathrm{K} = z_\mathrm{A} = 1 \qquad \ln\gamma_\pm = -A\sqrt{c\frac{\lambda}{\lambda^\infty}}$$

Pak po dosazení do výše uvedeného vztahu (9.18) a jeho zlogaritmování dostaneme

$$\begin{aligned} \ln K &= \ln K^* + 2\ln\gamma_\pm = \ln K^* - 2\,A\sqrt{c\frac{\lambda}{\lambda^\infty}} \\ \ln K^* &= \ln K + 2A\sqrt{c\frac{\lambda}{\lambda^\infty}} \end{aligned}$$

Stupeň disociace pro každou koncentraci vypočítáme z naměřené hodnoty molární vodivosti podle rovnice (9.17). Vyneseme-li pak do grafu hodnoty $\ln K^*$, vypočtené z experimentálních hodnot vodivostí, proti $\sqrt{c\frac{\lambda}{\lambda^\infty}}$, dostaneme logaritmus disociační konstanty jako úsek na svislé ose.

9.2.6.2 *Zjišťování nízkých koncentrací pomocí vodivostních měření*

V silně zředěných roztocích (např. nasycené roztoky málo rozpustných solí, které se chovají jako silné elektrolyty) nabývá molární vodivost prakticky hodnoty λ^∞, takže koncentraci roztoku je

možno vypočítat ze vztahu

$$c = \frac{\kappa}{\lambda^\infty}$$

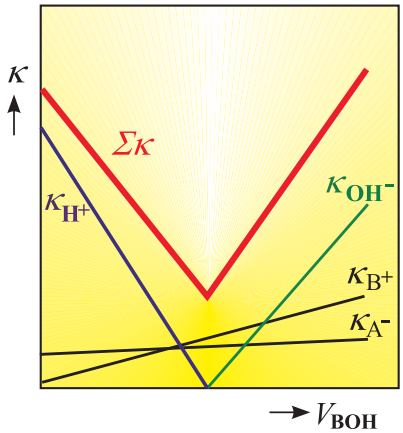
Hodnotu κ změříme (nutno provést korekci na vodivost použité vody: $\kappa = \kappa_{\text{exp}} - \kappa_{\text{voda}}$) a λ^∞ získáme podle Kohlrauschova zákona (9.15) jako součet iontových příspěvků, které jsou tabelovány.

9.2.6.3 *Konduktometrické titrace*

Závislost vodivosti roztoku elektrolytu na druhu a koncentraci rozpuštěného elektrolytu umožňuje určovat bod ekvivalence ze změny vodivosti roztoku během titrace (tzv. konduktometrická titrace). Této indikace bodu ekvivalence lze využít pro všechny reakce, při nichž se v roztoku z iontů tvoří nevodivé částice (neutralizační a srážecí reakce), nebo pro reakce, při nichž se vzájemně vyměňují částice o různé molární vodivosti (substituční reakce, tvorba komplexů atd.)

Typickým příkladem je titrace silné kyseliny HA silným hydroxidem BOH, při níž z velmi pohyblivých hydroxidových iontů vzniká málo disociovaná, a tedy jen nepatrně vodivá voda. Na začátku titrace je vodivost dána součtem příspěvků iontů titrované kyseliny, H^+ a A^-. Přidáváním titračního činidla BOH stoupá příspěvek jeho kationtů B^+ k vodivosti roztoku. Do bodu ekvivalence ubývá iontů H^+ o velké vodivosti, takže vodivost klesá (obr. 9.9); po dosažení ekvivalence jsou všechny ionty H^+ neutralizovány, dále přidávané ionty OH^- nemají s čím reagovat, zůstávají volné a vodivost roztoku opět zvyšují. Objem roztoku se při měření má co nejméně měnit, aby byly změny vodivosti pokud možno závislé pouze na průběhu reakce, nikoli též na zřeďování elektrolytu.

Konduktometrická titrace patří mezi bezindikátorové titrace, takže výsledky nejsou zatíženy indikátorovou chybou ani chybou z nesprávného odhadu barevného přechodu. Používají se tam, kde je požadováno objektivní měření, nebo tam, kde pro barevnost nebo silný zákal titrovaného roztoku není možno použít barevných indikátorů. Měření vodivosti může být využíváno také ke stanovení čistoty vody (čím je voda čistší, tím menší má vodivost) nebo ke kontinuálnímu měření koncentrace roztoků v provozech.



Obr. 9.9: Titrace silné kyseliny HA silnou zásadou BOH

9.2.7 *Převodová čísla*

K celkové vodivosti přispívají všechny ionty přítomné v roztoku. Vzhledem k tomu, že roztok musí být navenek elektroneutrální, nelze z vodivostních měření vyjádřit odděleně iontové příspěvky. Relativní velikosti příspěvků jednotlivých typů iontů však mohou být vyjádřeny **převodovými čísly**, která zavedl německý fyzik Johann Wilhelm Hittorf pro vyjádření podílu náboje převedeného určitým typem iontů, když při studiu nestejných koncentračních změn v okolí elektrod zjistil, že ionty se nepohybují stejnými rychlostmi.

Převodové číslo i-tého druhu iontů je definováno jako

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{I_i \tau}{I \tau} = \frac{I_i}{I} \tag{9.19}$$

9.2.7.1 *Vztah mezi převodovými čísly a vodivostí iontů*

Využijeme vztahu (9.12), který jsme odvodili v předchozím odstavci pro proud způsobený i-tým druhem iontů. Pro jeden elektrolyt pak z definiční rovnice převodového čísla (9.19) při respektování podmínky elektroneutrality, $c_\mathrm{K} z_\mathrm{K} = c_\mathrm{A} z_\mathrm{A}$, vyjádříme převodová čísla nejprve pomocí

pohyblivostí iontů, a to pro kation

$$t_{\mathrm{K}} = \frac{v_{\mathrm{K}} c_{\mathrm{K}} \mathcal{A} z_{\mathrm{K}} \boldsymbol{F}}{v_{\mathrm{K}} c_{\mathrm{K}} \mathcal{A} z_{\mathrm{K}} \boldsymbol{F} + v_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{A}} \mathcal{A} z_{\mathrm{A}} \boldsymbol{F}} = \frac{v_{\mathrm{K}} c_{\mathrm{K}} z_{\mathrm{K}}}{v_{\mathrm{K}} c_{\mathrm{K}} z_{\mathrm{K}} + v_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{K}} z_{\mathrm{K}}} = \frac{v_{\mathrm{K}}}{v_{\mathrm{K}} + v_{\mathrm{A}}} = \frac{u_{\mathrm{K}}}{u_{\mathrm{K}} + u_{\mathrm{A}}}$$

a obdobně pro anion

$$t_{\mathrm{A}} = \frac{v_{\mathrm{A}}}{v_{\mathrm{K}} + v_{\mathrm{A}}} = \frac{u_{\mathrm{A}}}{u_{\mathrm{K}} + u_{\mathrm{A}}}$$

a po dosazení za pohyblivosti ze vztahů (9.13) a (9.14)

$$t_{\mathrm{K}} = \frac{\nu_{\mathrm{K}} \lambda_{\mathrm{K}}}{\nu_{\mathrm{K}} \lambda_{\mathrm{K}} + \nu_{\mathrm{A}} \lambda_{\mathrm{A}}} = \nu_{\mathrm{K}} \frac{\lambda_{\mathrm{K}}}{\lambda} \qquad \text{a} \qquad t_{\mathrm{A}} = \frac{\nu_{\mathrm{A}} \lambda_{\mathrm{A}}}{\nu_{\mathrm{K}} \lambda_{\mathrm{K}} + \nu_{\mathrm{A}} \lambda_{\mathrm{A}}} = \nu_{\mathrm{A}} \frac{\lambda_{\mathrm{A}}}{\lambda}$$

Stejné vztahy platí i v limitě nekonečného zředění:

$$t_{\mathrm{K}}^{\infty} = \frac{\nu_{\mathrm{K}} \lambda_{\mathrm{K}}^{\infty}}{\nu_{\mathrm{K}} \lambda_{\mathrm{K}}^{\infty} + \nu_{\mathrm{A}}^{\infty} \lambda_{\mathrm{A}}^{\infty}} = \nu_{\mathrm{K}} \frac{\lambda_{\mathrm{K}}^{\infty}}{\lambda^{\infty}} \qquad \text{a} \qquad t_{\mathrm{A}}^{\infty} = \frac{\nu_{\mathrm{A}} \lambda_{\mathrm{A}}^{\infty}}{\nu_{\mathrm{K}} \lambda_{\mathrm{K}}^{\infty} + \nu_{\mathrm{A}}^{\infty} \lambda_{\mathrm{A}}^{\infty}} = \nu_{\mathrm{A}} \frac{\lambda_{\mathrm{A}}^{\infty}}{\lambda^{\infty}}$$

Z experimentálně stanovených hodnot převodových čísel máme tedy možnost vypočítat *iontové* vodivosti.

9.2.7.2 *Vlastnosti převodových čísel*

Převodová čísla představují *relativní rychlosti* příslušných iontů. Jejich *součet* pro jediný elektrolyt je proto roven jedné,

$$t_{\mathrm{K}} + t_{\mathrm{A}} = 1$$

jejich *poměr* je roven poměru absolutních rychlostí, popř. pohyblivostí:

$$\frac{t_{\mathrm{K}}}{t_{\mathrm{A}}} = \frac{v_{\mathrm{K}}}{v_{\mathrm{A}}} = \frac{u_{\mathrm{K}}}{u_{\mathrm{A}}}$$

Je nutno si uvědomit, že převodová čísla nejsou individuální charakteristikou iontu, pouze charakterizují ion v daném elektrolytu (viz např. převodové číslo kationtu v KCl, KI a K_2SO_4 v tabulce 9.1).

Tabulka 9.1: Převodová čísla některých kationtů ve vodných roztocích při 25 °C při různých koncentracích c v mol dm^{-3}

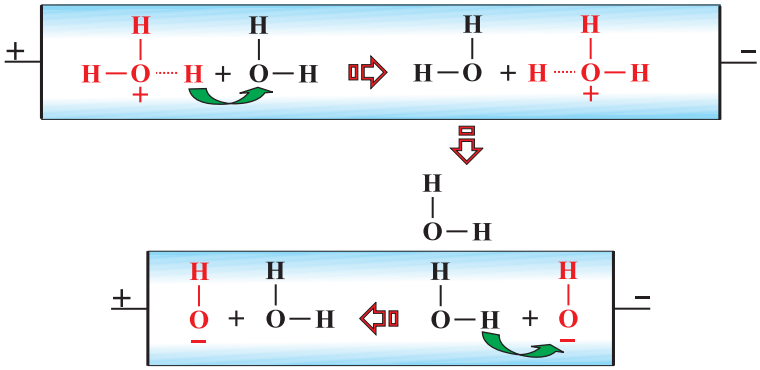
	t_K^∞	t_K				
	$c = 0$	$c = 0{,}01$	$c = 0{,}02$	$c = 0{,}05$	$c = 0{,}1$	$c = 0{,}2$
HCl	0,821	0,825	0,827	0,829	0,831	0,834
NaCl	0,396	0,392	0,390	0,388	0,385	0,382
KCl	0,491	0,490	0,490	0,490	0,490	0,489
LiCl	0,336	0,329	0,326	0,321	0,317	0,311
KI	0,489	0,488	0,488	0,488	0,488	0,488
K_2SO_4	0,479	0,483	0,485	0,487	0,489	0,491
$CaCl_2$	0,438	0,426	0,422	0,414	0,406	0,395
$LaCl_3$	0,477	0,462	0,458	0,448	0,438	0,423

9.2.7.3 *Příklady informací získaných z měření převodových čísel*

Převodová čísla jsou závislá na teplotě i na koncentraci. Jak ukazuje tabulka 9.1, není koncentrační závislost převodových čísel příliš výrazná; experimentální data lze tedy snadno extrapolovat na nulovou koncentraci (t_i^∞).

Většina hodnot převodových čísel (až na oxoniové a hydroxidové ionty) se pohybuje v rozmezí 0,4 až 0,6. Vysoké pohyblivosti vodíkových a hydroxylových iontů vedly k závěru, že ionty H_3O^+ a OH^- se nepohybují vodným prostředím jako celek, ale výměnou protonu mezi ionty a molekulami vody. Proton z iontu H_3O^+ je převzat molekulou vody umístěnou ve směru ke katodě, takže vznikne nový ion H_3O^+ blíže ke katodě. Výsledek je týž, jako kdyby se původní ion přemístil směrem ke katodě. Po tomto přenosu se může donorová molekula otočit, takže se opět dostane do postavení, v němž může přijmout proton. Předání protonu proběhne mnohem rychleji než transport celého, poměrně velkého iontu H_3O^+, viz obr. 9.10.

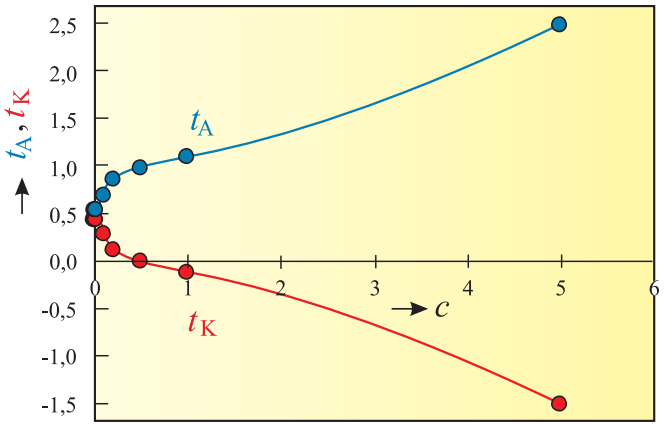
Převodová čísla alkalických kovů v roztocích chloridů stoupají od Li k Rb (v limitě nekonečného zředění):



Obr. 9.10: Zdánlivý pohyb protonů (nahoře) a hydroxidových (dole) iontů ve vodě

kation	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
t_K^∞	0,336	0,396	0,491	0,504	0,503

Trend uvedených převodových čísel je na první pohled zarážející – každý by očekával, že vzhledem k velikostem iontů bude mít nejmenší pohyblivost, a tedy i převodové číslo, ion Cs^+. Vysvětlením je hydratace iontů. Elektrostatické interakce mezi nábojem iontu a dipólem molekuly vody způsobují, že ion je pevně obklopen několika molekulami vody, které se pak v elektrickém poli pohybují spolu s iontem. Nejmenší ion, Li^+, působí na polární molekuly největšími přitažlivými silami a u Cs^+ jsou tyto síly nejmenší. Vzhledem k *hydrataci iontů* se koncentrace elektrolytu v okolí elektrod nemění pouze migrací iontů a jejich elektrodovými reakcemi, ale také převodem vody, kterou ionty k sobě poutají. Je-li kation hydratován víc než anion, pak přechází do katodového prostoru více vody, než odtud odvádí anion a převodové číslo aniontu, zjištěné z úbytku elektrolytu v katodovém prostoru, je větší než odpovídá skutečnosti. Přímo zjištěná převodová čísla se nazývají **Hittorfova převodová čísla**, hodnoty korigované na převod vody **pravá převodová čísla**. Pro zjištění korekce na hydrataci iontů se do roztoku přidá neelektrolyt, jehož koncentrace se dá snadno stanovit (cukr, močovina) a o němž se předpokládá, že se v elektrickém poli nepohybuje. Změny jeho koncentrace v elektrodových prostorech se pak připíší pouze transportu hydratační vody. Metoda se používá také ke zjišťování hydratačních čísel (popř. informací o solvataci iontů).



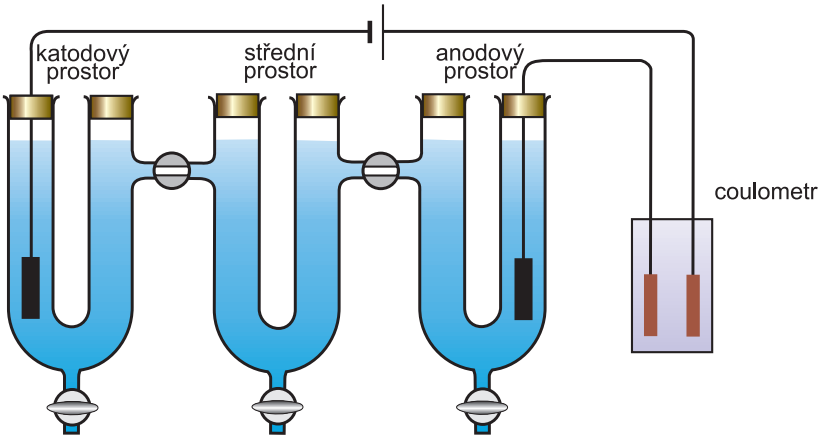
Obr. 9.11: Převodová čísla CdI_2 v závislosti na koncentraci při 18 °C.

U některých látek se projevuje neobvyklá závislost převodových čísel na koncentraci (např. u CdI_2 nebo u AgCN). Od určité koncentrace se t_A nápadně zvětšují. V koncentrovanějších roztocích roste převodové číslo aniontu nad jedničku, převodové číslo kationtu dokonce nabývá záporných hodnot. Důvodem je tvorba komplexních aniontů CdI_4^{2-}, popř. $Ag(CN)_2^-$, v nichž je kov vedle jeho současného převodu do katodového prostoru převáděn také do prostoru anodového.

9.2.8 *Měření převodových čísel*

9.2.8.1 *Hittorfova metoda*

Stanovení převodových čísel Hittorfovou metodou je založeno na měření změn v koncentraci elektrolytu v elektrodových prostorech, způsobených průchodem proudu. Elektrolyzér (obr. 9.12 je rozdělený na tři prostory, katodový, anodový a střední; dobu pokusu volíme tak, aby se ve středním prostoru koncentrace nezměnila. K elektrolyzéru je sériově připojen coulometr (viz odd. 8.2.1.1), který slouží k měření celkového prošlého náboje. Přístroj je naplněný vodným roztokem elektrolytu KA, který je úplně disociován podle rovnice (9.11). Během pokusu projde elektrolytem náboj Q. Část $Q_K = t_K Q$ převedou kationty, které přecházejí z anodového do katodového prostoru, a část $Q_A = t_A Q$ převedou anionty, přecházející z katodového do anodového



Obr. 9.12: Schéma Hittorfova přístroje pro měření převodových čísel

prostoru. Připomeňme si, že náboj, převáděný i-tým druhem iontů, je $Q_i = n_i z_i \boldsymbol{F}$. Na katodě náboj Q vyloučí podle Faradayova zákona látkové množství $Q/(z_\mathrm{K}\boldsymbol{F})$ kationtů a na anodě $Q/(z_\mathrm{A}\boldsymbol{F})$ aniontů. Bilanci náboje a koncentračních změn v elektrodových prostorech najdete v tab. 9.2.

Ze stechiometrie vyjádříme vztahy mezi úbytky látkového množství kationtů, popř. aniontů a celkovým úbytkem elektrolytu v katodovém prostoru, Δn^kat, a v anodovém prostoru, Δn^an,

$$\Delta n_\mathrm{K}^\mathrm{kat} = \nu_\mathrm{K}\,\Delta n^\mathrm{kat}\,, \quad \Delta n_\mathrm{A}^\mathrm{kat} = \nu_\mathrm{A}\,\Delta n^\mathrm{kat} \qquad \text{a} \qquad \Delta n_\mathrm{K}^\mathrm{an} = \nu_\mathrm{K}\,\Delta n^\mathrm{an}\,, \quad \Delta n_\mathrm{A}^\mathrm{an} = \nu_\mathrm{A}\,\Delta n^\mathrm{an}$$

a s ohledem na podmínku elektroneutrality, $\nu_\mathrm{K} z_\mathrm{K} = \nu_\mathrm{A} z_\mathrm{A}$ dostaneme

$$\Delta n^\mathrm{kat} = -t_\mathrm{A}\,\frac{Q}{\nu_\mathrm{K} z_\mathrm{K}\boldsymbol{F}} = -t_\mathrm{A}\,\frac{Q}{\nu_\mathrm{A} z_\mathrm{A}\boldsymbol{F}} \qquad \text{a} \qquad \Delta n^\mathrm{an} = -t_\mathrm{K}\,\frac{Q}{\nu_\mathrm{K} z_\mathrm{K}\boldsymbol{F}} = -t_\mathrm{K}\,\frac{Q}{\nu_\mathrm{A} z_\mathrm{A}\boldsymbol{F}}$$

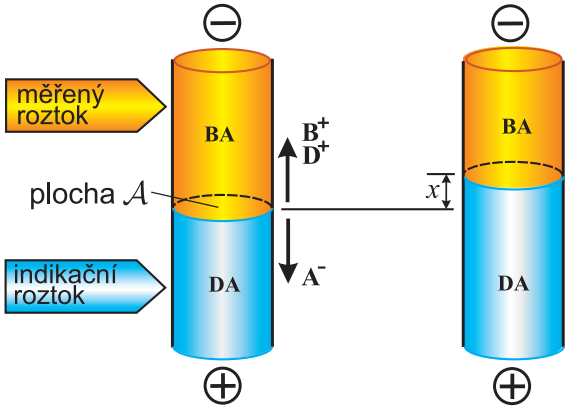
Pomocí změřených změn v látkových množstvích elektrolytu v katodovém a anodovém prostoru a hodnoty celkového náboje, který během pokusu prošel elektrolyzérem, můžeme z těchto vztahů vypočítat převodová čísla.

Tabulka 9.2: Bilance v Hittorfově přístroji

	katodový prostor (index ^{kat})	anodový prostor (index ^{an})
změna elektrolýzou:	$-\dfrac{Q}{z_{\mathrm{K}}\boldsymbol{F}}$ mol kationtů $\mathrm{K}^{z_{\mathrm{K}}}$	$-\dfrac{Q}{z_{\mathrm{A}}\boldsymbol{F}}$ mol aniontů $\mathrm{A}^{z_{\mathrm{A}}}$
změna převodem:	$+t_{\mathrm{K}}\dfrac{Q}{z_{\mathrm{K}}\boldsymbol{F}}$ mol kationtů $\mathrm{K}^{z_{\mathrm{K}}}$ přijde z anodového prostoru	$-t_{\mathrm{K}}\dfrac{Q}{z_{\mathrm{K}}\boldsymbol{F}}$ mol kationtů $\mathrm{K}^{z_{\mathrm{K}}}$ odejde do katodového prostoru
	$-t_{\mathrm{A}}\dfrac{Q}{z_{\mathrm{A}}\boldsymbol{F}}$ mol aniontů $\mathrm{A}^{z_{\mathrm{A}}}$ odejde do anodového prostoru	$+t_{\mathrm{A}}\dfrac{Q}{z_{\mathrm{A}}\boldsymbol{F}}$ mol aniontů $\mathrm{A}^{z_{\mathrm{A}}}$ přijde z katodového prostoru
změna celkem:	$\Delta n_{\mathrm{K}}^{\mathrm{kat}} = -\dfrac{Q}{z_{\mathrm{K}}\boldsymbol{F}} + t_{\mathrm{K}}\dfrac{Q}{z_{\mathrm{K}}\boldsymbol{F}} = -t_{\mathrm{A}}\dfrac{Q}{z_{\mathrm{K}}\boldsymbol{F}}$	$\Delta n_{\mathrm{K}}^{\mathrm{an}} = -t_{\mathrm{K}}\dfrac{Q}{z_{\mathrm{K}}\boldsymbol{F}}$
	$\Delta n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{kat}} = -t_{\mathrm{A}}\dfrac{Q}{z_{\mathrm{A}}\boldsymbol{F}}$	$\Delta n_{\mathrm{A}}^{\mathrm{an}} = -\dfrac{Q}{z_{\mathrm{A}}\boldsymbol{F}} + t_{\mathrm{A}}\dfrac{Q}{z_{\mathrm{A}}\boldsymbol{F}} = -t_{\mathrm{K}}\dfrac{Q}{z_{\mathrm{A}}\boldsymbol{F}}$

9.2.8.2 *Metoda pohyblivého rozhraní*

je založena na sledování rychlosti pohybu kapalinového rozhraní. V měrné nádobce (obr. 9.13) se vytvoří ostré rozhraní mezi dvěma elektrolyty, které mají jeden druh iontů společný, druhý různý. Postupuje se např. takto: Zkoumaný elektrolyt BA se vpraví do přístroje tak, aby utvořil vrstvu nad roztokem soli DA (používá se jako indikátor), která má se zkoumaným roztokem stejný anion a jejíž kation D^+ má mnohem menší pohyblivost než kation B^+ (např. KCl nad



Obr. 9.13: Schéma metody pohyblivého rozhraní

$CdCl_2$; $u_{Cd^{++}} \ll u_{K^+}$). Při průchodu proudu přístrojem se anionty A^- pohybují dolů k anodě, kationty B^+ a D^+ nahoru ke katodě. Přitom ostré rozhraní mezi roztoky zůstává zachováno, protože pomocný roztok je vhodně zvolen tak, že pomalejší ionty D^+ nikdy nepředhoní ionty B^+, ale také se za nimi příliš neopozdí (když se některý z iontů B^+ nebo D^+ dočasně opozdí vlivem difuze, roztok za rozhraním se zředí, což vede k růstu potenciálového spádu a tím ke zvýšení rychlosti iontů v této oblasti). Pohyb rozhraní se indikuje u barevných iontů vizuálně, u nebarevných refraktometricky. Spodní roztok musí mít větší hustotu; pokud nemá, upravuje se přídavkem neelektrolytu. Projde-li celkem náboj Q, rozhraní se posune o vzdálenost x. Z celkového náboje kationty přenesou $Q_K = t_K Q$. V objemu $V = x\mathcal{A}$, kterým prošlo rozhraní během pokusu, je přítomno $V = x\mathcal{A}c_{B^+}$ kationtů B^+, každý o náboji $z_K\boldsymbol{F}$. Pak platí

$$t_K Q = x\mathcal{A}c_{B^+}z_K\boldsymbol{F}$$

Ze známých hodnot Q, x, $\mathcal{A}$, c_{B^+} a z_K se vypočítá převodové číslo.

Kapitola 10

Fázová rozhraní

Velmi často se setkáváme s řadou fyzikálních či chemických procesů, které probíhají na rozhraní mezi sousedícími objemovými fázemi (v prvních kapitolách fyzikální chemie byla **fáze** definována jako určitá část objemu zkoumaného systému, ve které jsou vlastnosti konstantní nebo se spojitě mění v prostoru). Jednotlivé fáze jsou odděleny **fázovým rozhraním**. Z makroskopického hlediska fázovým rozhraním rozumíme plochu, na které se jedna nebo více vlastností systému mění skokem. Z mikroskopického, molekulárního hlediska mají fázová rozhraní určitou tloušťku (minimálně jeden, ale většinou několik molekulárních průměrů), a tedy i určitý objem. Vlastnosti fázového rozhraní jsou ovlivňovány vlastnostmi obou stýkajících se fází. Fázová rozhraní bývají rozdělována podle skupenského stavu objemových fází:

$$\left.\begin{array}{l}\text{kapalina/plyn (povrch) (l/g)}\\ \text{kapalina/kapalina } (\mathrm{l_1/l_2})\end{array}\right\}\ \text{mobilní rozhraní}$$

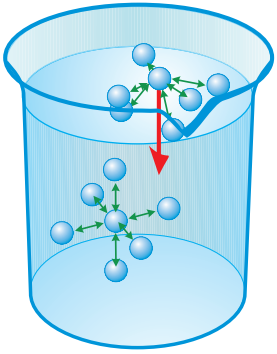
tuhá látka/plyn (povrch) (s/g)
tuhá látka/kapalina (s/l)
tuhá látka/tuhá látka ($\mathrm{s_1/s_2}$)

Různé typy rozhraní mají některé společné vlastnosti; v řadě vlastností se však podstatně liší. Hlavní rozdíly spočívají v charakteru povrchu kapaliny a povrchu pevné látky. Rozhraní mezi kapalinou a plynem nebo mezi dvěma kapalnými fázemi (tzv. **mobilní rozhraní**) lze označit jako homogenní; případné nehomogenity mají vlivem velké pohyblivosti částic kapaliny jen

velmi krátkou životnost. V případě rozhraní, kdy jedna z fází je pevná, je situace složitější. Povaha povrchů pevných látek může být značně rozdílná. Pevné látky bývají studovány při pokojových teplotách – tedy obvykle hluboko pod bodem tání. Za těchto podmínek jsou povrchové atomy relativně nepohyblivé. Povrch je nehomogenní a na rozdíl od kapalin většinou nerovný v mikroměřítku a často i v makroměřítku.

U systémů tvořených fázemi makroskopických rozměrů je možno při popisu systému považovat vliv existence fázových rozhraní na termodynamické veličiny za zanedbatelné. U systémů s velkou plochou fázového rozhraní však připadá významný (často dominující) příspěvek na molekuly umístěné ve fázovém rozhraní, které se chovají odlišně od molekul v objemových fázích. Plocha fázového rozhraní a tedy i podíl molekul, umístěných ve fázovém rozhraní, rychle roste se zmenšujícím se lineárním rozměrem částic. Např. u kapky vody o objemu $1\,\mathrm{cm}^3$ jsou pouze dvě až tři molekuly z deseti miliónů umístěny v povrchové vrstvě; se zmenšující se velikostí kapky podíl povrchových molekul vzrůstá: u kapičky o poloměru $1\,\mu\mathrm{m}$ (horní mez „koloidní velikosti“ – viz dále) je podíl povrchových molekul asi 0,25 %; u kapičky o poloměru $1\,\mathrm{nm}$, což odpovídá spodní mezi „koloidní velikosti“, činí podíl povrchových molekul již 25%.

Vliv fázového rozhraní na vlastnosti systému je tedy zvláště významný u heterogenních disperzních systémů s rozměry částic $1\,\mathrm{nm}$ až $1\,\mu\mathrm{m}$, kde povrch částic dosahuje až řádově $1000\,\mathrm{m}^2\,\mathrm{cm}^{-3}$ a u tuhých porézních látek, které mají specifické povrchy také až $1000\,\mathrm{m}^2\,\mathrm{g}^{-1}$.



Obr. 10.1: Molekula u povrchu a v objemové fázi

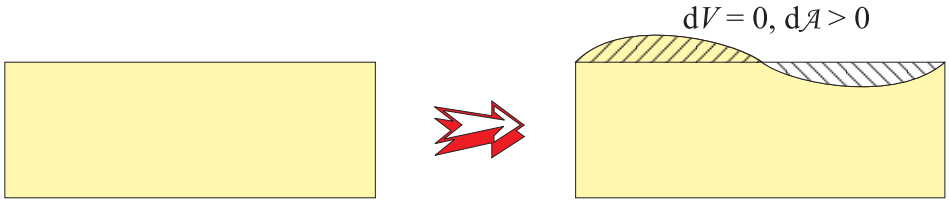
10.1 *Charakteristika fázového rozhraní*

Stejně jako je možno vysvětlit existenci kapalného stavu na základě mezimolekulárních sil (viz odd. 2.2.3), je možno vysvětlit také existenci vlastností jako jsou povrchová, popř. mezifázová energie a povrchové, popř. mezifázové napětí.

10.1.1 *Povrchová a mezifázová energie, povrchové a mezifázové napětí*

Na fázových rozhraních jsou interakce mezi molekulami odlišné od interakcí v objemových fázích. Uvažujme např. homogenní kapalinu v rovnováze se svou parou (obr. 10.1). Síly působící na individuální molekulu uvnitř kapaliny se navzájem kompenzují. Molekula u povrchu kapaliny je však vystavena pouze silovému působení molekul, které s ní sousedí ze strany kapalné fáze (za nízkých tlaků jsou síly působící ze strany plynné fáze vzhledem k silám působícím ze strany fáze kapalné zanedbatelné). Výslednicí těchto sil je tah do nitra kapaliny. Podobně je tomu i u ostatních typů fázových rozhraní. Na molekulu ve fázovém rozhraní mezi kondenzovanými fázemi (kapaliny nebo tuhé látky) působí však síly z obou stran; jejich velikost závisí na chemické povaze a stavu obou fází.

Jakékoliv zvětšení plochy fázového rozhraní je spojeno s převodem molekul z objemové fáze do fázového rozhraní, což je spojeno s prací proti zmíněnému tahu. Elementární práce, $\mathrm{d}W^{\mathrm{rozhr}}$,



Obr. 10.2: Zvětšení plochy fázového rozhraní za konstantního objemu

je úměrná počtu molekul převedených z objemové fáze do fázového rozhraní a tedy ploše nově vzniklého fázového rozhraní, $\mathrm{d}\mathcal{A}$,

$$\mathrm{d}W^{\mathrm{rozhr}} = \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} \tag{10.1}$$

Konstanta úměrnosti γ má význam izotermické vratné práce potřebné k jednotkovému zvětšení plochy fázového rozhraní. Je označována termínem **mezifázová energie**, v případě rozhraní kapalina/plyn a tuhá látka/plyn (tj. povrchů) **povrchová energie**. Má rozměr energie/plocha (v SI soustavě $\mathrm{J\,m^{-2}}$).

Práce dodaná systému při zvětšení plochy fázového rozhraní se projeví zvýšením Gibbsovy a Helmholtzovy energie systému, pro které z termodynamiky odvodíme vztahy

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,p} \tag{10.2}$$

Odvození: Pro uzavřené systémy, které s okolím vyměňují nejen objemovou práci (W^{obj}), ale i práci spojenou se změnou velikosti plochy fázového rozhraní (W^{rozhr}), je celková práce dána součtem obou prací. První věta termodynamická má pak tvar

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W^{\mathrm{obj}} + \mathrm{d}W^{\mathrm{rozhr}} = \mathrm{d}Q - p\,\mathrm{d}V + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} \tag{10.3}$$

a ze spojených formulací I. a II. věty termodynamické,

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} \qquad \mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} \tag{10.4}$$

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} \qquad \mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} \tag{10.5}$$

plyne termodynamická definice mezifázové energie:

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{A}}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{A}}\right)_{p,S} = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,p} \tag{10.6}$$

Povrchová energie je tedy rovna Gibbsově energii vztažené na jednotku plochy povrchu při dějích izobaricko-izotermických, Helmholtzově energii vztažené na jednotku plochy povrchu při dějích izochoricko-izotermických. Děje za konstantní entropie se běžně nevyskytují.

Protože rovnovážnému stavu odpovídá za konstantní teploty a tlaku minimální hodnota Gibbsovy energie (za konstantní teploty a objemu minimální hodnota Helmholtzovy energie), snaží se systém zmenšit plochu fázového rozhraní na minimum. Nejmenší možný povrch při určitém objemu má koule – proto např. drobné kapičky kapaliny nebo bubliny mají kulový tvar. U větších objemů kapaliny je v důsledku převažujícího vlivu gravitační síly povrch kapaliny vodorovný.

Pevná látka obvykle nemůže zaujmout tvar o nejmenším povrchu, protože za běžných teplot jsou atomy pevných látek relativně nepohyblivé. Teprve za velmi vysokých tlaků nebo těsně pod teplotou tání jsou kovy schopny určitých trvalých deformací a pak se povrchová energie může projevovat podobně jako u kapalin (např. hrany a rohy krystalů se zaoblují). Existence povrchové energie se projevuje při rozmělňování tuhých látek (např. mletím, štípáním apod.), kdy dochází ke zvětšování povrchu tuhých látek. Jak známo, je na tento pochod nutno vynaložit mechanickou práci. U pevných látek však proces vzniku nového povrchu probíhá ve dvou krocích: vznik nového povrchu rozdělením materiálu (např. rozštípnutím), přičemž atomy nového povrchu zachovávají stejné polohy, jaké měly v objemové fázi a poté přeskupení atomů v povrchové oblasti do jejich konečných rovnovážných poloh. U pevných látek na rozdíl od kapalin probíhá druhý děj v důsledku malé pohyblivosti v povrchové oblasti jen pomalu, takže rovnovážná hodnota povrchové energie se může ustavovat velmi dlouho.

Při popisu jevů na mobilních fázových rozhraních se častěji než mezifázové energie používá pojmu **mezifázové** (**povrchové**) **napětí**, které je definováno jako tečná síla, působící ve směru povrchu na úsečku jednotkové délky. U kapalin se obě veličiny, mezifázová (povrchová) energie i mezifázové (povrchové) napětí, shodují jak rozměrově, tak číselně[1]. Vyjadřují se v $\mathrm{N\,m^{-1}}$ (= $\mathrm{J\,m^{-2}}$); častěji se ale používá tisíckrát menší jednotky $\mathrm{mN\,m^{-1}}$, neboť hodnoty v $\mathrm{mN\,m^{-1}}$, popř. v $\mathrm{mJ\,m^{-2}}$ jsou stejné jako hodnoty vyjádřené ve starších jednotkách $\mathrm{dyn\,cm^{-1}}$, popř. $\mathrm{erg\,cm^{-2}}$.

Povrchová napětí běžných organických kapalin při pokojové teplotě mají hodnoty mezi 15 a 45 $\mathrm{mN\,m^{-1}}$, povrchové napětí vody je vyšší (72,8 $\mathrm{mN\,m^{-1}}$ při 20 °C) a nejvyšší povrchová napětí mají roztavené kovy (např. zlato při 1200 °C má 1160 $\mathrm{mN\,m^{-1}}$, rtuť při 20 °C 485 $\mathrm{mN\,m^{-1}}$).

[1] Práci γ, potřebnou k vytvoření 1 $\mathrm{m^2}$ nového povrchu, je totiž možno si představit jako práci vynaloženou na překonání síly γ, působící na úsečku délky 1 m po dráze 1 m.

Hodnota mezifázového napětí (mezifázové energie) mezi kondenzovanými fázemi je vždy nižší než větší z povrchových napětí obou stýkajících se fází[2].

Povrchová napětí kapalin i mezifázová napětí kapalina-kapalina jsou dobře měřitelná, mezifázové napětí tuhá látka–kapalina lze stanovit pouze nepřímo (viz odst. 10.4).

U pevných látek není koncepce povrchového napětí jako tečné síly, stejné ve všech směrech a ve všech místech povrchu, která vyhovovala u kapalin, adekvátní, neboť povrch pevných látek není homogenní a síla působící v rovině povrchu je různá v různých místech a je také různá v různých směrech; např. krystalické látky bývají anizotropní – povrchová energie pro různé krystalové roviny je různá. Možnosti přímého stanovení povrchové energie pevných látek jsou dosti omezené a většina z nich je použitelná pouze pro určitou skupinu pevných látek nebo pro speciální podmínky.

10.1.2 *Teplotní závislost povrchového a mezifázového napětí*

Povrchové napětí s teplotou vždy klesá. Vzhledem k tomu, že při kritické teplotě mizí rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází, klesne povrchové napětí při této teplotě na nulu. Pro vystižení teplotní závislosti této veličiny byla navržena řada rovnic.

Baron von Eötvös (1886) odvodil na základě teorému korespondujících stavů vztah, označovaný jako **Eötvösova rovnice**, který říká, že rychlost změny molární povrchové energie s teplotou je pro všechny kapaliny stejná a nezávislá na teplotě:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\gamma\, V_{\mathrm{m}}^{2/3}\right) = -\,k \tag{10.7}$$

kde k je empirická konstanta, která má pro nepolární sloučeniny přibližně stejnou hodnotu, $2{,}12 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-2/3}}$, V_{m} je molární objem kapaliny ($= M/\varrho^{(\mathrm{l})}$, M je molární hmotnost[3]). Eötvösova rovnice v integrovaném tvaru umožňuje přepočet povrchového napětí z jedné teploty na druhou

$$\gamma_2\, V_{\mathrm{m}_2}^{2/3} - \gamma_1\, V_{\mathrm{m}_1}^{2/3} = -\,k\,(T_2 - T_1) \tag{10.8}$$

[2] Při vytvoření fázového rozhraní je rovněž třeba dodat energii na překonání mezimolekulárních sil v obou kondenzovaných fázích. Ta je zde zmenšena o energii uvolněnou v důsledku toho, že molekula, která při přesunu z objemové fáze do rozhraní ztratí přibližně polovinu interakcí se svými sousedy, získá stejný počet interakcí s molekulami druhé fáze.

[3] Jestliže u kapaliny dochází k asociaci nebo disociaci, je nutno použít místo M tzv. zdánlivou molární hmotnost, tj. střední molární hmotnost směsi.

nebo přibližný odhad povrchového napětí pouze ze znalosti kritické teploty T_c a hustoty kapaliny

$$\gamma\, V_m^{2/3} = k\,(T_c - T) \tag{10.9}$$

V malém teplotním rozmezí, kde je možno předpokládat, že molární objem kapaliny je přibližně konstantní, klesá povrchové napětí s teplotou prakticky lineárně (a a b jsou konstanty)

$$\gamma = a - bT \tag{10.10}$$

Pro vyšší teploty (blížící se až 0,9 T_c) byly do rovnice zavedeny různé korekční členy ($\varrho^{(g)}$ je hustota rovnovážné parní fáze):

$$\gamma \left(\frac{M}{\varrho^{(l)} - \varrho^{(g)}}\right)^{2/3} = k\,(T_c - T) \qquad \text{nebo} \qquad \gamma \left(\frac{M}{\varrho^{(l)}}\right)^{2/3} = k\,(T_c - T - T_x) \tag{10.11}$$

kde $T_x = 6\,\mathrm{K}$. Pro mnoho průmyslově významných látek jsou dnes data uváděna ve tvaru rovnice, navržené van der Waalsem (1894)

$$\gamma = A\,(1 - T_r)^n \tag{10.12}$$

kde $T_r = T/T_c$ je redukovaná teplota, A je konstanta, která závisí na hodnotách kritických konstant dané kapaliny, a n je univerzální konstanta, která má pro řadu kapalin hodnotu 1,23.

Teplotní závislost *mezifázového napětí* (na rozdíl od povrchového napětí, které s teplotou vždy klesá) je dána teplotní závislostí vzájemné rozpustnosti obou složek. Jak známo, vzájemná rozpustnost může s teplotou růst i klesat – známe systémy s dolní i horní kritickou rozpouštěcí teplotou a dokonce i s oběma zároveň (viz odd. 6.5). Mezifázové napětí může tedy s teplotou jak klesat (pro systémy s horní T_c), tak stoupat (systémy s dolní T_c). U systémů s horní i dolní T_c může teplotní derivace mezifázového napětí změnit znaménko. V blízkosti kritické teploty rozpouštěcí se mezifázové napětí však vždy blíží nule.

10.1.3 *Celková mezifázová (povrchová) energie*

Při změně velikosti plochy fázového rozhraní se vyměňuje nejen práce, ale také teplo. Celková energie, která se při vratné jednotkové změně plochy fázového rozhraní vymění s okolím, označovaná jako **celková mezifázová (povrchová) energie** σ, je při dějích uskutečňovaných za

konstantní teploty a objemu rovna změně vnitřní energie; při dějích probíhajících za konstantní teploty a tlaku je rovna změně entalpie (obě veličiny však mají prakticky stejné hodnoty; jedna z fází je vždy kondenzovaná, proto jsou velmi málo ovlivňované tlakem). Podle první věty termodynamické je celková mezifázová energie rovna součtu práce γ a tepla Q^{rozhr} při vratné jednotkové změně plochy fázového rozhraní. Pomocí spojených formulací I. a II. věty termodynamické může být vyjádřena pomocí měřitelných veličin – mezifázového (povrchového) napětí a jeho teplotní závislosti:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T,p} = Q^{\mathrm{rozhr}} + \gamma = T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T} + \gamma = -T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}} + \gamma \tag{10.13}$$

neboť např. za konstantního tlaku je

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}}$$

a tedy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial}{\partial \mathcal{A}}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}}\right)_{T}\right)_{\mathcal{A}} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}} \tag{10.14}$$

Entropický člen udává teplo, vyměněné s okolím při vzniku jednotkové plochy povrchu

$$Q^{\mathrm{rozhr}} = -T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}} \tag{10.15}$$

Protože povrchové napětí s teplotou klesá, je tento člen vždy kladný, při zvětšení plochy povrchu tedy systém pohlcuje teplo. Naopak, zanikne-li samovolně určitá plocha povrchu, uvolní se obvykle veškerá energie σ ve formě tepla, neboť pochod bývá nevratný (viz smáčecí teplo). Uvažujeme-li lineární teplotní závislost povrchové energie (rov. (10.10)), je

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\mathcal{A}} = -b \qquad \Longrightarrow \qquad \sigma = -Tb + (a - bT) = a \tag{10.16}$$

Celková povrchová energie je tedy v prvním přiblížení konstantní, nezávislá na teplotě, proto se často používá k charakterizaci mezimolekulárních sil v různých kapalinách.

10.2 *Podmínky rovnováhy v systémech s významnou plochou fázového rozhraní*

V každém systému probíhají samovolně takové děje, které vedou k ustavení rovnováhy. V rovnováze je celková energie systému minimální ve shodě s vnějšími podmínkami. U systémů s významnou plochou fázového rozhraní musí být minimální i součet energií všech fázových rozhraní v systému. Toho může být dosaženo

- zmenšením plochy fázových rozhraní (10.2.1)
- záměnou fázových rozhraní za jiná, energeticky výhodnější (10.2.2)
- vznikem povrchových filmů nerozpustných látek (10.2.3)
- adsorpcí (10.2.4)

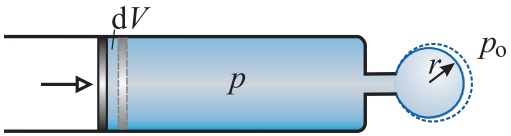
10.2.1 *Snížení energie systému zmenšením plochy fázového rozhraní*

Pro vysokodisperzní soustavy (tj. systémy s malými částicemi) je charakteristické velké zakřivení ploch fázového rozhraní, které ovlivňuje vlastnosti těchto soustav a podmiňuje řadu důležitých, tzv. kapilárních jevů[4]. V takových systémech samovolně probíhají pochody, které vedou ke snížení stupně disperzity (tj. růstu částic) a tím ke zmenšení plochy fázového rozhraní. V dalším se budeme zabývat podmínkami rovnováhy na zakřiveném rozhraní.

10.2.1.1 *Podmínka mechanické rovnováhy na zakřiveném rozhraní. Laplaceova-Youngova rovnice*

V jednosložkovém systému za konstantní teploty je mechanická rovnováha mezi dvěma fázemi oddělenými rovinným fázovým rozhraním podmíněna rovností tlaků na obou stranách rozhraní. Jaká bude tato podmínka pro systémy se zakřiveným fázovým (např. kapky kapaliny v páře nebo bublinky plynu v kapalině)? Představme si kapku o poloměru r (obr. 10.3), utvořenou na ústí injekční stříkačky (neuvažujeme gravitaci). Jestliže chceme zvětšit objem kapky, je nutno dodat objemovou práci $p\,\mathrm{d}V$ (p je tlak uvnitř kapaliny). Tato práce se spotřebuje nejen na

[4] První studie v této oblasti byly prováděny s tenkými kapilárami, neboť ty mohly být snadno zhotoveny s reprodukovatelným vnitřním průměrem.



Obr. 10.3: Ilustrace k odvození Laplaceovy-Youngovy rovnice

zvětšení objemu kapky proti vnějšímu tlaku (p_o), ale i na zvětšení povrchu kapky:

$$p\,\mathrm{d}V = p_o\,\mathrm{d}V + \gamma\,\mathrm{d}\mathcal{A} \tag{10.17}$$

U kulovité kapky platí

$$p - p_o = \gamma\,\frac{\mathrm{d}\mathcal{A}}{\mathrm{d}V} = \gamma\,\frac{\mathrm{d}(4\pi r^2)}{\mathrm{d}(\frac{4}{3}\pi r^3)} = \gamma\,\frac{8\pi r\,\mathrm{d}r}{\frac{4}{3}\pi\cdot 3r^2\,\mathrm{d}r}$$

a pro rozdíl mezi vnitřním tlakem p a vnějším tlakem p_o dostaneme **Laplaceovu-Youngovu rovnici** ve tvaru

$$p - p_o = \frac{2\gamma}{r} \tag{10.18}$$

Je-li tedy fázové rozhraní zakřiveno, jsou v rovnováze tlaky v obou stýkajících se fázích různé; ve fázi, jejíž povrch je vypuklý, je tlak vyšší. Rozdíl v tlacích (tzv. **kapilární** nebo také **Laplaceův tlak**) je tím větší, čím větší je γ a čím větší je zakřivení fázového rozhraní (tj. čím menší je poloměr křivosti).

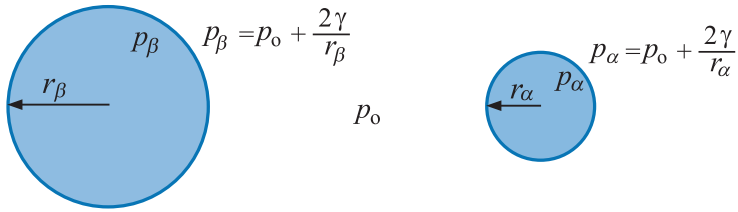
10.2.1.2 *Fugacita fází se zakřiveným povrchem*

Z termodynamiky je známo, že fugacita látky roste s tlakem:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V_m}{\boldsymbol{R}\,T} \tag{10.19}$$

Integrací této rovnice za předpokladu, že molární objem $V_m (= M/\varrho)$ je na tlaku nezávislý[5], dostaneme pro poměr fugacit dvou fází s různě zakřivenými povrchy, např. dvě různě velké

[5] Jedná se o kapalnou nebo tuhou fázi, takže tento předpoklad je oprávněný.



Obr. 10.4: Ve dvou různě velkých kapkách kapaliny jsou různé tlaky

kapky kapaliny (obr. 10.4): menší o poloměru r_α o vnitřním tlaku p_α , a větší o poloměru r_β a vnitřním tlaku p_β (p_o je vnější tlak) vztah

$$\boldsymbol{R}T\,\ln\frac{f_{r_\beta}}{f_{r_\alpha}} = V_m\,(p_\beta - p_\alpha) = V_m\left(p_o + \frac{2\gamma}{r_\beta} - p_o - \frac{2\gamma}{r_\alpha}\right) = 2\gamma\,V_m\left(\frac{1}{r_\beta} - \frac{1}{r_\alpha}\right) \tag{10.20}$$

V případě, že jedna fáze má rovinný povrch ($r_\alpha \to \infty$, $r_\beta = r$):

$$\boldsymbol{R}T\,\ln\frac{f_r}{f_\infty} = \frac{2\gamma\,V_m}{r} \tag{10.21}$$

Tento vztah nazývaný **Kelvinova rovnice** vyjadřuje závislost fugacity na zakřivení fázového rozhraní.

Kelvinova rovnice pro systém kapalina–pára Jestliže se pára chová jako ideální plyn, je možno fugacitu položit rovnu tlaku páry a Kelvinova rovnice (se znaménkem plus) udává *závislost tlaku nasycené páry na poloměru kapek* (obr. 10.5a), popř. *na poloměru menisku nesmáčející kapaliny*[6] *v kapiláře*, (obr. 10.5b):

$$\boldsymbol{R}T\,\ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \pm\,\frac{2\gamma\,V_m^{(l)}}{r} \tag{10.22}$$

[6] Viz odd. 10.2.2.

Obr. 10.5: Vlevo: Tlak nasycené páry nad kapalinou s konvexním povrchem (např. (a) kapka kapaliny v páře, (b) nesmáčející kapalina v kapiláře (viz odd. 10.2.2)) je v porovnání s tlakem nasycené páry nad rovinným povrchem vyšší. **Vpravo:** Tlak nasycené páry nad kapalinou s konkávním povrchem (např. (c) bublina v kapalině, (d) smáčející kapalina v kapiláře (viz odd. 10.2.2)) je v porovnání s tlakem nasycené páry nad rovinným povrchem nižší

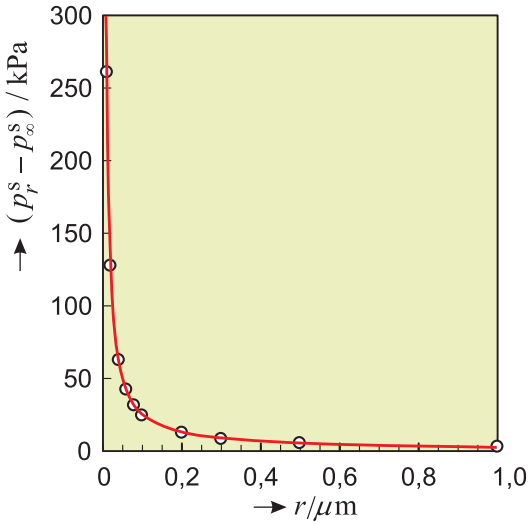
Tabulka 10.1: Závislost Laplaceova tlaku podle (10.18), $p^{(l)} - p^{(g)} = 2\gamma/r$, a rozdílu tlaků nasycené páry podle (10.22), $p_r^s - p_\infty^s = p_\infty^s \left\{\exp\left[-2\gamma V_m^{(l)}/(\boldsymbol{R}Tr)\right] - 1\right\}$, na poloměru kapky r.

r/μm	$(p^{(l)} - p^{(g)})$/kPa	$(p_r^s - p_\infty^s)$/kPa
100	1,44	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
1	144	0,0025
0,01	14 400	0,261

kde p_r^s je tlak nasycené páry nad kapalinou se zakřiveným rozhraním o poloměru r, p_∞^s tlak nasycené páry nad kapalinou s rovným povrchem (tj. rovnovážný tlak nasycené páry).

Pro tlak páry v *bublině* o poloměru r (obr. 10.5c) nebo nad meniskem *dokonale smáčející kapaliny v kapiláře* (obr. 10.5d) platí Kelvinova rovnice se znaménkem mínus.

Jak ukazují hodnoty vypočtené v tab. 10.1 pro tři různé velikosti vodních kapek při teplotě 20 °C, je rozdíl tlaků nasycené páry nad zakřiveným a rovinným rozhraním o čtyři až pět řádů nižší než Laplaceův tlak. Přesto je tento malý rozdíl v tlacích nasycené páry příčinou nestability disperzních systémů, zvláště systémů s malými částicemi. Kapky s menším poloměrem mají větší tlak nasycené páry (ten prudce roste s klesající velikostí kapek, jak ukazuje obr. 10.6, vypařují se a pára kondenzuje v kapkách o větším poloměru (pochod je označován jako **izoter-**



Obr. 10.6: Závislost rozdílu tlaků nasycené páry nad rovinným a zakřiveným rozhraním na poloměru kapky

mický převod látky). Malé kapky tak zanikají a velké rostou – zmenšuje se plocha fázového rozhraní a tím i energie systému. Závislostí tlaku nasycené páry na zakřivení je možno vysvětlit také existenci *přesycené páry*: nad kapkami o poloměru 1 nm, které obsahují asi 100 molekul vody, je tlak páry přibližně třikrát větší než tlak nasycené páry nad rovným povrchem; se zmenšující se velikostí kapiček jejich termodynamická nestabilita ještě roste a nejsou-li v systému přítomny zárodky kondenzace, jako např. částečky prachu, ionty nebo částice hygroskopických látek, je k vytvoření prvních zárodků kapiček, které jsou jen shlukem několika molekul, třeba velikého přesycení. Tohoto jevu se využívá např. ve Wilsonově mlžné komoře ke zviditelnění dráhy energetické částice, která po cestě ionizovala molekuly páry.

Vliv zakřivení na rozpustnost v kondenzovaných systémech Pro izotermní rovnováhu mezi tuhými, popř. kapalnými disperzními částicemi a nasyceným roztokem dané látky byl navržen vztah obdobný Kelvinově rovnici (W. Ostwald 1910), známý jako rovnice Ostwal-

dova-Freundlichova, vyjadřující závislost rozpustnosti látky na velikosti jejích částic

$$\boldsymbol{R}T \ln \frac{(c_i)_r}{(c_i)_\infty} = \frac{2\gamma V_\mathrm{m}^{(\mathrm{s,l})}}{r} \tag{10.23}$$

kde $(c_i)_r$ je rozpustnost malých krystalů (kapek) a $(c_i)_\infty$ rozpustnost velkých částic (makrofází), γ mezifázové napětí mezi částicemi a nasyceným roztokem a $V_\mathrm{m}^{(\mathrm{s,l})}$ je molární objem disperzního podílu (kapek nebo krystalů).

V kondenzovaných systémech tedy rozpustnost vzrůstá se zmenšujícím se rozměrem částice. Proto se v polydisperzních systémech malé částice rozpouštějí, případně zanikají a velké rostou, což opět vede ke snížení energie systému. Této skutečnosti se využívá při „zrání“ čerstvě vzniklých sraženin, které procházejí filtrem, protože obsahují velký podíl malých částic. Necháme-li takovou sraženinu po určitou dobu v klidu při zvýšené teplotě, malé částice se rozpustí, látka se vyloučí na větších částicích a filtrovatelnost se zlepší (pochod známý jako Ostwaldovo zrání). Při krystalizaci z čistých roztoků (tj. za nepřítomnosti krystalizačních zárodků) je třeba velkého přesycení roztoku k tomu, aby se malé částečky, tvořené jen několika molekulami, ihned nerozpadaly a začala se vylučovat tuhá fáze.

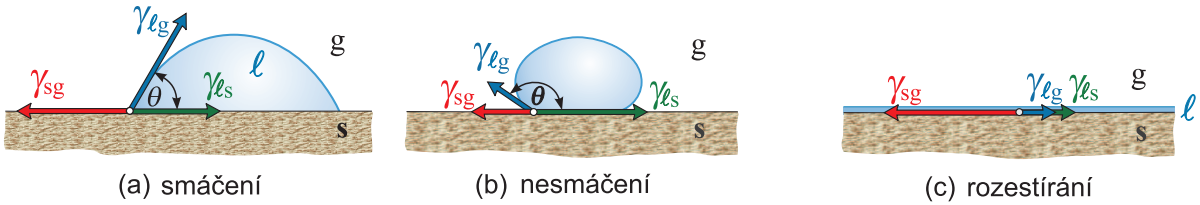
Vliv zakřivení fázového rozhraní se projevuje i u soustav tuhá látka–tavenina; u některých látek bylo experimentálně zjištěno, že jejich teplota tání je v jemně dispergovaném stavu o několik desetin stupně nižší než v kompaktním stavu.

10.2.2 *Snížení energie systému záměnou fázových rozhraní*

Systém sestávající ze tří fází se uspořádá tak, aby součet energií všech fázových rozhraní a potenciálních energií všech fází byl minimální a tedy

$$\sum \gamma_{ij}\, \mathrm{d}\mathcal{A}_{ij} + \sum \mathrm{d}E_\mathrm{p} = 0 \tag{10.24}$$

kde $\mathcal{A}_{ij}$ je plocha fázového rozhraní, γ_{ij} je mezifázová energie a $\sum \mathrm{d}E_\mathrm{p}$ součet potenciálních energií všech částí systému. V řadě případů není třeba vliv gravitace uvažovat a pak je výhodné psát podmínku rovnováhy jako vektorový součet mezifázových napětí působících v místě styku tří uvažovaných fází.



Obr. 10.7: Chování kapky kapaliny na povrchu tuhé látky

10.2.2.1 *Kapka kapaliny na povrchu tuhé látky*

O chování kapky na povrchu tuhé nerozpustné látky rozhodují hodnoty mezifázových energií (vzhledem k tuhosti podložky neuvažujeme vliv gravitace). Je-li umístěno malé množství kapaliny na rovinný povrch tuhé látky, pak buď zůstane ve tvaru kapky (obr. 10.7a,b), nebo se rozestře do souvislé vrstvy (obr. 10.7c).

Je-li povrchová energie tuhé látky menší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie tuhá látka–kapalina,

$$\gamma_{\mathrm{sg}} < \gamma_{\mathrm{ls}} + \gamma_{\mathrm{lg}} \tag{10.25}$$

zaujme kapka kapaliny na povrchu tuhé látky určitý tvar, charakterizovaný **úhlem smáčení (kontaktní úhel)** θ, jehož velikost je dána rovnovážnou podmínkou, známou jako **Youngova rovnice**: součet vektorů mezifázových napětí je nulový

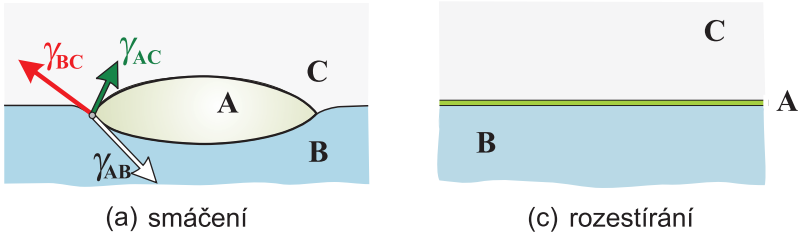
$$\gamma_{\mathrm{sg}} = \gamma_{\mathrm{ls}} + \gamma_{\mathrm{lg}} \cos\theta \tag{10.26}$$

Pro úhel smáčení z Youngovy rovnice plyne

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{\mathrm{sg}} - \gamma_{\mathrm{ls}}}{\gamma_{\mathrm{lg}}} \tag{10.27}$$

Podle velikosti smáčecího úhlu jsou rozlišovány kapaliny, které tuhý povrch

a) **smáčejí**, tj. vytvářejí ostrý úhel smáčení, $0 < \theta < 90^{\mathrm{o}}$ ($0 < \cos\theta < 1$), jak ukazuje obr. 10.7a; v tomto případě je $\gamma_{\mathrm{sg}} > \gamma_{\mathrm{ls}}$, a
b) **nesmáčejí**, tj. vytvářejí tupý úhel smáčení, $90^{\mathrm{o}} < \theta < 180^{\mathrm{o}}$ ($0 > \cos\theta > -1$), (obr. 10.7b), je-li $\gamma_{\mathrm{sg}} < \gamma_{\mathrm{ls}}$.



(a) smáčení (c) rozestírání

Obr. 10.8: Chování kapky kapaliny v mobilním rozhraní

Povrchy smáčené kapalinami se nazývají **lyofilní**, (z řeckého *lyos* = kapalina, *filo* = miluji) v případě vody **hydrofilní**, povrchy nesmáčené kapalinami **lyofobní** (*fobo* = nenávidím) v případě vody **hydrofobní**.

Je-li povrchová energie tuhé látky větší než součet povrchové energie kapaliny a mezifázové energie tuhá látka-kapalina,

$$\gamma_{\mathrm{sg}} > \gamma_{\mathrm{ls}} + \gamma_{\mathrm{lg}} \tag{10.28}$$

nemůže být rovnovážná podmínka splněna za žádných fyzikálně reálných podmínek (pro cos θ vychází z Youngovy rovnice hodnota větší než jedna), rovnováha se nemůže ustavit a kapka vytvoří na povrchu tuhé látky souvislou vrstvu (obr. 10.7c) – nastává **rozestírání** kapaliny. Rozhraní tuhá látka/plyn je přitom nahrazeno dvěma rozhraními: rozhraním tuhá látka/kapalina a rozhraním kapalina/plyn; součet jejich energií je menší než energie původního rozhraní.

Mezní případ smáčení ($\theta = 0°$, $\gamma_{\mathrm{sg}} = \gamma_{\mathrm{ls}} + \gamma_{\mathrm{lg}}$) se nazývá **dokonalé smáčení**, mezní případ nesmáčení ($\theta = 180°$) je označován jako **dokonalé nesmáčení**.

Obdobné výsledky dostaneme také pro případ, že plynnou fázi nahradíme druhou kapalinou, která je nemísitelná s kapalinou, tvořící kapku.

10.2.2.2 *Kapka kapaliny v rozhraní mezi mobilními fázemi*

Chování třífázové soustavy (kapalina A)/(kapalina B)/(fáze C), kde fáze C je buď plyn nebo další kapalná fáze, je analogické chování výše popsaných soustav. Kapalina A umístěná v rozhraní B/C tam může zůstat ve formě kapky nebo se může v rozhraní rozestřít.

V prvním případě se ustavuje rovnováha, daná podmínkou (10.24) a protože spodní fází je nyní místo tuhé podložky deformabilní kapalina B, zaujme kapka A čočkovitý tvar, vypouklý

na obou rozhraních (obr. 10.8a). Pro mezifázová napětí v tomto případě platí

$$\gamma_{\mathrm{BC}} < \gamma_{\mathrm{AB}} + \gamma_{\mathrm{AC}} \tag{10.29}$$

V druhém případě se kapalina A rozestře v rozhraní mezi fázemi B a C. Podmínka rozestírání je obdobná jako u rozestírání kapaliny po tuhém povrchu:

$$\gamma_{\mathrm{BC}} > \gamma_{\mathrm{AB}} + \gamma_{\mathrm{AC}} \tag{10.30}$$

10.2.2.3 *Chování kapaliny v kapiláře*

V tenkých trubicích (kapilárách) ponořených do kapaliny se hladina kapaliny ustavuje výše (**kapilární elevace**, viz obr. 10.9a) nebo níže (**kapilární deprese**, viz obr. 10.9b) než hladina okolní kapaliny. Rozdíl h mezi hladinou kapaliny v kapiláře o poloměru R a hladinou okolní kapaliny je určen hodnotami mezifázových energií a tíží sloupce kapaliny v kapiláře. Hladina kapaliny v kapiláře se ustaví v takové výši, aby byla splněna následující energetická bilance

Stoupne-li hladina kapaliny v kapiláře do výšky h,

- vytvoří se fázové rozhraní l/s o ploše $\mathcal{A} = 2\pi Rh$ a energie systému se tím zvětší o $\gamma_{\mathrm{ls}}\mathcal{A}$
- zanikne fázové rozhraní s/g o stejné ploše; energie se zmenší o $\gamma_{\mathrm{sg}}\,\mathcal{A}$,
- vzroste hmotnost kapaliny v kapiláře a tomu odpovídá přírůstek potenciální energie o $mgh = (\pi R^2 h\varrho)\,gh$.

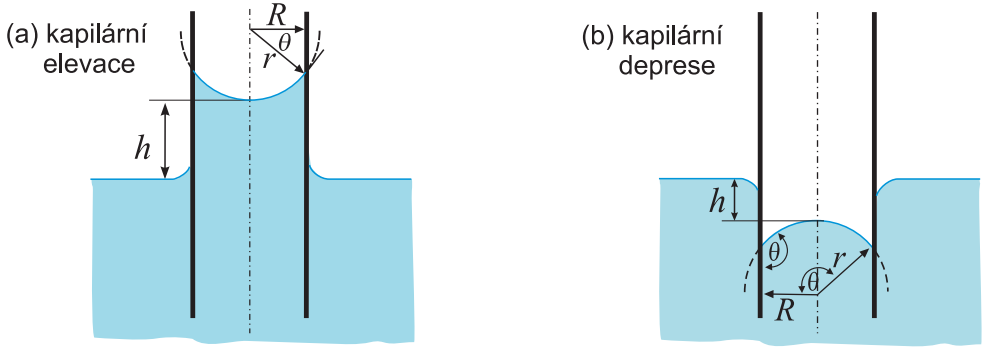
V rovnováze platí podle rovnice (10.24) platí

$$\gamma_{\mathrm{ls}}\,2\pi Rh - \gamma_{\mathrm{sg}}\,2\pi Rh + (\pi R^2 h\varrho)\,gh = 0 \tag{10.31}$$

kde ϱ je hustota kapaliny (hustotu plynné fáze pokládáme za zanedbatelnou) a g je tíhové zrychlení. Rozdíl mezifázových energií může být vyjádřen z Youngovy rovnice (10.26)pomocí měřitelných veličin, $\gamma_{\mathrm{sl}} - \gamma_{\mathrm{sg}} = -\gamma_{\mathrm{lg}}\cos\theta$, a pro výšku h dostaneme

$$h = \frac{2\gamma_{\mathrm{lg}}\cos\theta}{\varrho g R} \tag{10.32}$$

Pro kapaliny, které smáčejí materiál kapiláry, je $\cos\theta > 0$ a $h > 0$ – kapalina v kapiláře vystupuje nad hladinu okolní kapaliny. U nesmáčejících kapalin je úhel smáčení tupý, $\cos\theta < 0$ a $h < 0$ – hladina kapaliny v kapiláře se ustavuje pod hladinou okolní kapaliny.



Obr. 10.9: Kapilární elevace a deprese (R = poloměr kapiláry, r = poloměr menisku, θ = úhel smáčení; $r = R/\cos\theta$)

Měření kapilární elevace se často využívá pro měření povrchového napětí; nejčastěji jsou používány skleněné kapiláry, které jsou většinou kapalin dokonale smáčeny ($\cos\theta = 1$). Kapilární jevy se projevují nejen v kruhových kapilárách, ale také v úzkých mezerách mezi dvěma povrchy. V porézních materiálech, které je možno považovat za soustavu kapilár, dobře smáčející kapaliny vzlínají (proto např. vlhnou zdi, v rostlinách stoupá voda vzhůru apod.). Nesmáčející kapaliny do pórů vůbec nevstupují. Tohoto faktu se využívá např. při měření rozměru pórů tzv. rtuťovou porozimetrií.

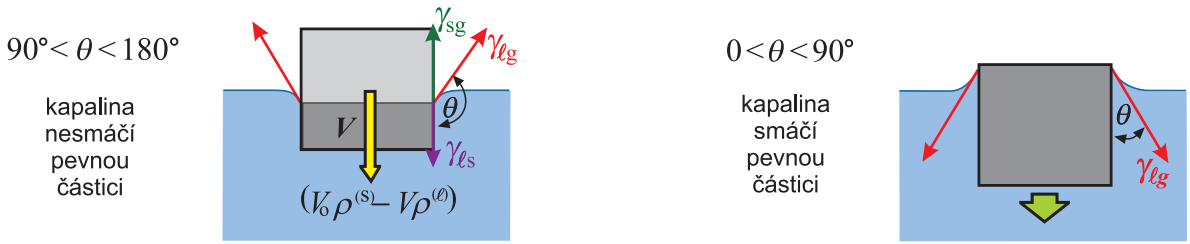
10.2.2.4 *Chování tuhé částice v rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází*

Na tuhou částici na rozhraní kapalina-plyn působí povrchové síly i gravitace. Uvažujeme-li nejjednodušší případ hranaté částice ponořené z části v kapalině (obr. 10.10), je možno energetickou bilanci (10.24) napsat ve tvaru[7]

$$-(V_\mathrm{o}\,\varrho^{(\mathrm{s})} - V\,\varrho^{(\mathrm{l})})\,g\,\mathrm{d}h + \gamma_{\mathrm{ls}}\,L\,\mathrm{d}h - \gamma_{\mathrm{sg}}\,L\,\mathrm{d}h = 0 \qquad (10.33)$$

kde V_o je objem celé částice, V objem ponořené části, $\varrho^{(\mathrm{s})}$ a $\varrho^{(\mathrm{l})}$ hustota tuhé částice a kapaliny, L obvod částice v místě styku s kapalinou. Rozdíl $(\gamma_{\mathrm{sg}} - \gamma_{\mathrm{ls}})$ vyjádříme z Youngovy rovnice

[7] Jestliže se částice potopí např. o $\mathrm{d}h$, potenciální energie částice se zmenší, mezifázová energie rozhraní pevná fáze/kapalina vzroste (smáčená plocha se zvětší o $L\,\mathrm{d}h$) a povrchová energie tuhé látky klesá, neboť se zmenší plocha styku s/g (o $L\,\mathrm{d}h$).



Obr. 10.10: Chování malých pevných částic na rozhraní kapalina-plynná fáze v gravitačním poli

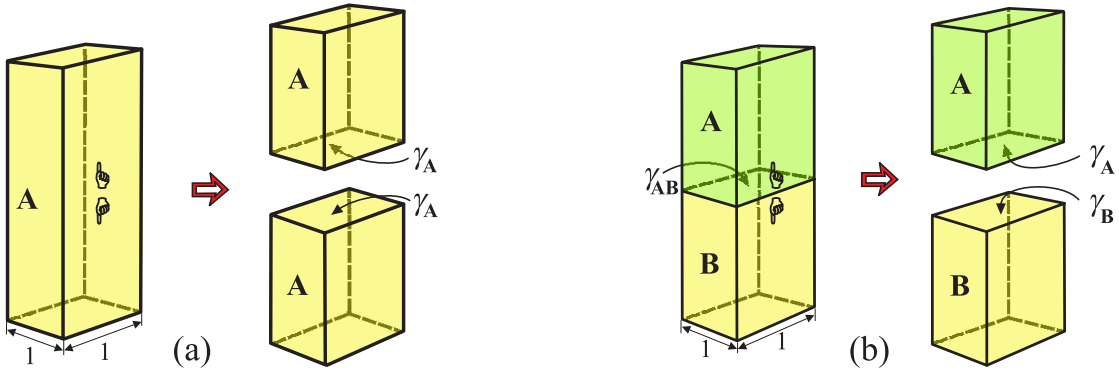
(10.26) pomocí úhlu smáčení, takže rovnovážná podmínka má tvar

$$(V_o\,\varrho^{(s)} - V\,\varrho^{(l)})\,g = -\,\gamma_{ls}\,L\,\cos\theta \tag{10.34}$$

Levá strana rovnice (10.34) vyjadřuje vliv gravitace, pravá vliv povrchových sil. Vzájemný poměr obou těchto vlivů se mění s velikostí částice:

- U velkých částic převažuje vliv gravitace a částice o větší hustotě než hustota kapaliny se úplně ponoří.
- Je-li tuhá fáze ve formě tak malých částic, že vliv gravitace je zanedbatelný, rozhodují o uspořádání systému pouze relativní velikosti mezifázových energií. V případě smáčení přejde částice úplně do kapaliny, při nesmáčení zůstane částice v rozhraní.
- V úzkém rozmezí velikostí částic se současně uplatňuje jak gravitace, tak povrchové síly. Jestliže kapalina nesmáčí tuhou částici ($\cos\theta$ je záporný), budou povrchové síly kapaliny působit proti gravitaci a v důsledku toho mohou na hladině kapaliny plavat i částice o větší hustotě než je hustota kapaliny, např. hmyz. Částice dobře smáčené kapalinou jsou účinkem povrchových sil vtahovány do kapaliny i tehdy, je-li jejich hustota menší než hustota kapaliny.

Těchto skutečností se využívá při **flotaci** k oddělování rudy od hlušiny. Hlušina je smáčena vodou, zatímco rudy mají poměrně velký smáčecí úhel, který lze ještě zvětšit přídavkem tzv. kolektorů. Při probublávání suspenze obou složek vzduchem se na povrchu bublin zachycují hydrofobní částice rudy; hlušina zůstává ve vodné fázi a klesá ke dnu.



Obr. 10.11: Ilustrace k odvození (a) kohezní práce, (b) adhezní práce

10.2.2.5 *Porovnávání rozestíracích schopností*

Při rozestírání kapaliny po povrchu tuhé látky nebo po povrchu jiné kapaliny si konkurují přitažlivé síly mezi molekulami rozestírané kapaliny (síly **kohezní**) a mezimolekulární síly mezi oběma fázemi (síly **adhezní**), jejichž rozhraní při rozestírání zvětšuje svou plochu. Kohezní síly v rozestírané kapalině A jsou charakterizovány tzv. **kohezní prací** – prací potřebnou k roztržení sloupce kapaliny o jednotkovém průřezu, tj. pro vytvoření dvou nových rovnovážných povrchů (obr. 10.11):

$$W_{\mathrm{k}} = 2\gamma_{\mathrm{A}} \tag{10.35}$$

Interakce mezi dvěma různými fázemi jsou charakterizovány **adhezní prací**, která je definována jako práce potřebná k odtržení fází A a B spojených rozhraním o jednotkové ploše. Při tom toto rozhraní zanikne a vytvoří se dvě nová rozhraní fází A a B se vzduchem, každé o jednotkové ploše:

$$W_{\mathrm{a}} = \gamma_{\mathrm{A}} + \gamma_{\mathrm{B}} - \gamma_{\mathrm{AB}} \tag{10.36}$$

Je-li adhezní práce větší než kohezní, tj. je-li rozdíl

$$S_{\mathrm{A/B}} = W_{\mathrm{a}} - W_{\mathrm{k}} = \gamma_{\mathrm{B}} - \gamma_{\mathrm{A}} - \gamma_{\mathrm{AB}} \tag{10.37}$$

nazývaný **Harkinsův rozestírací** koeficient, kladný, dochází k rozestírání kapaliny A po povrchu fáze B v souvislou vrstvu.

10.2.3 *Povrchové filmy nerozpustných látek na kapalinách*

Zvláštním případem rozestírání jedné kapaliny na povrchu druhé je vznik povrchových filmů nerozpustných látek. Kapalina, na jejímž povrchu dochází k rozestírání, bývá voda, která má velkou povrchovou energii; molekuly rozprostírajících se látek se obvykle skládají z nepolárního uhlovodíkového řetězce a polární skupiny. Dostatečně dlouhý uhlovodíkový řetězec je příčinou jejich malé rozpustnosti ve vodě, zatímco polární skupina způsobuje rozestírání na vodní hladině. Povrchové filmy mohou být tvořeny nejen ve vodě nerozpustnými kapalinami, ale i tuhými látkami; ty jsou nejdříve rozpuštěny ve vhodném těkavém rozpouštědle s kladným rozestíracím koeficientem, které se po rozprostření vypaří. Studiem povrchových filmů bylo získáno mnoho informací o struktuře a vlastnostech povrchově aktivních látek.

Snížení povrchového napětí, způsobené přítomností povrchových filmů, je vyjadřováno **povrchovým tlakem** (měření povrchového tlaku viz odd. 10.4.5), což je rozdíl povrchového napětí čistého povrchu (γ_0) a povrchu pokrytého filmem (γ):

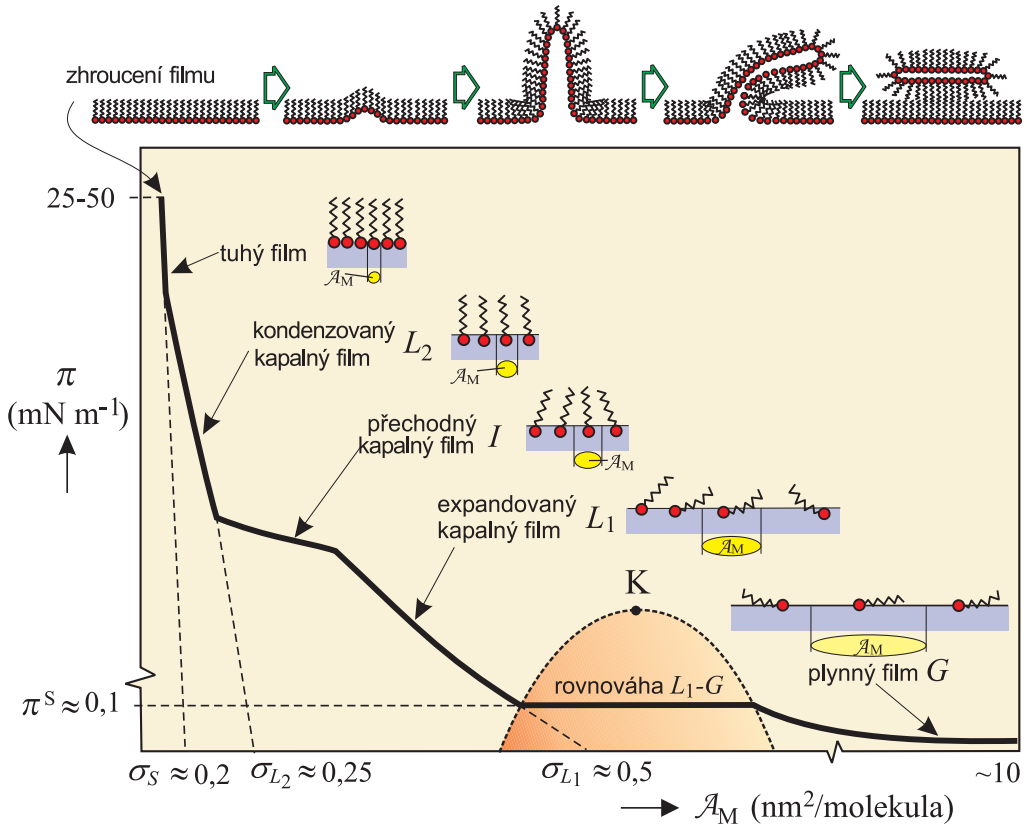
$$\pi = \gamma_0 - \gamma \tag{10.38}$$

Za konstantní teploty je povrchový tlak funkcí plochy, která v povrchovém filmu připadá na jednu molekulu rozprostírané látky ($\mathcal{A}_\mathrm{M} = \mathcal{A}/(n\,\boldsymbol{N}_\mathbf{A})$, kde n je látkové množství povrchově aktivní látky, nanesené na povrch, $\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$ Avogadrova konstanta) Tyto izotermy (π–$\mathcal{A}_\mathrm{M}$) (obr. 10.12) jsou obdobou p–V izoterem pro objemové fáze. Při nízkém povrchovém tlaku jsou molekuly tvořící film od sebe vzdáleny, obklopeny molekulami vody, takže se vzájemně velmi málo ovlivňují – film je označován jako **plynný**. Při velmi nízkých tlacích je možno závislost π–$\mathcal{A}_\mathrm{M}$ popsat dvourozměrnou stavovou rovnicí ideálního plynu,

$$\pi\mathcal{A}_\mathrm{M} = \boldsymbol{k}_\mathbf{B}T \tag{10.39}$$

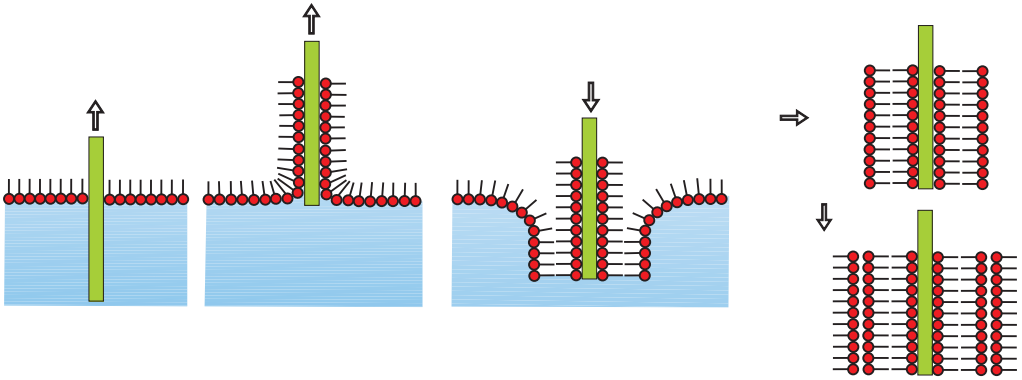
kde $\boldsymbol{k}_\mathbf{B}$ je Boltzmannova konstanta ($= \boldsymbol{R}/\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$). Při vyšších tlacích se projevují odchylky od ideálního chování - uplatňuje se plocha, kterou reálná molekula ve filmu zabírá, případně síly působící mezi rozestřenými molekulami.

Přechod *plynný film* $\rightarrow$ *kapalný film* $\rightarrow$ *tuhý film* (viz obr. 10.12) je složitější než u objemových fází. Při určité konstantní hodnotě π nastává kondenzace, podobně jako u rovnováhy kapalina–pára. Vodorovná část křivky mezi kapalným a plynným filmem odpovídá tlaku páry povrchového filmu; tento tlak je velmi nízký (řádově $10^{-4}\,\mathrm{N\,m^{-1}}$) a mění se s teplotou. S rostoucí teplotou se vodorovná část křivky zkracuje a nad tzv. dvourozměrnou kritickou teplotou



Obr. 10.12: Fázový diagram povrchového filmu

vymizí. Molekuly **kapalného filmu** se volně pohybují po povrchu. Při zvyšování povrchového tlaku prochází kapalný film různými stadii, které se liší uspořádáním molekul tvořících film a velikostí plochy připadající na jednu molekulu. Nad určitým tlakem pak vznikají tzv. **tuhé filmy**. Jejich stlačitelnost je ještě menší než u kapalných filmů. Extrapolace strmé části křivky na nulovou hodnotu povrchového tlaku vede pro řadu organických látek, u nichž je uhlovodíkový řetězec zakončen jednou polární skupinou (např. -COOH nebo -OH), ke zhruba stejné hodnotě, 0,205 nm^2, nezávislé na délce uhlovodíkového řetězce. Tato extrapolovaná hodnota představuje velikost plochy připadající v tomto filmu na jednu molekulu. To odpovídá představě, že za



Obr. 10.13: Příprava filmu Langmuira-Blodgettové

těchto podmínek jsou molekuly těsně uspořádány v monomolekulární vrstvě; dlouhé osy všech molekul jsou orientovány kolmo k povrchu a polární skupiny jsou vázány na vodnou fázi. Plocha, kterou molekula zaujímá na povrchu vodné fáze, je dána jejím průřezem, kolmým na osu uhlíkového řetězce. Pro různé skupiny organických látek je ovlivněna jejich strukturou. Tato plocha je větší než 0,205 nm^2, jestliže v molekule je přítomno více polárních skupin, jestliže z jedné polární skupiny vychází více uhlovodíkových řetězců, jsou-li uhlovodíkové řetězce rozvětvené nebo zkroucené, popř. má-li koncová polární skupina velké rozměry. Při dalším zvýšení tlaku dochází ke zhroucení uspořádané struktury filmu, jak schematicky ukazuje horní část obr. 10.12. Typ vznikajícího filmu závisí na povaze rozestírané látky. Některé látky mohou tvořit různě typy filmů podle aplikovaného tlaku, některé vytvářejí pouze plynné filmy, jiné tvoří jen filmy tuhé.

V praxi se povrchové filmy ve velkém měřítku používají ke snižování výparu z jezer a rezervoárů v oblastech s nedostatkem vody. Materiály k tomu používané musí splňovat řadu požadavků jako je nízká cena, zdravotní nezávadnost, snadná rozestíratelnost, schopnost rychle obnovit spojení povrchové vrstvy po jejím rozrušení vlnami atd.

10.2.3.1 *Povrchové filmy nerozpustných látek na tuhých látkách*

Tyto vrstvy, označované jako LB filmy (filmy Langmuira a Blodgettové), jsou připravovány přenášením nerozpustných monomolekulárních filmů z kapalných na pevné povrchy. Jestliže

například ponoříme skleněnou desku do vody, jejíž povrch je pokryt kondenzovanou monovrstvou povrchově aktivní látky (např. baryové soli kyseliny stearové), pokryje se její povrch při vytažení vrstvou molekul, které jsou orientované polární skupinou k povrchu skla a uhlovodíkovými řetězci ven a povrch skleněné desky se stane silně hydrofobní. Při dalším ponoření se může na první vrstvě zachytit další, opačně orientovaná vrstva molekul a povrch desky se stane hydrofilní. Opakovaným ponořováním mohou vznikat na tuhých površích vrstvy silné i několik desítek molekul (obr. 10.13). Tyto filmy se strukturou podobnou smektickým kapalným krystalům jsou využívány např. pro simulaci biologických systémů a jsou tedy studovány s perspektivou jejich využití jako selektivních filtrů, biosensorů a optických informačních systémů.

10.2.4 *Adsorpce*

Z hlediska mezimolekulárního působení je každé rozhraní mezi dvěma fázemi nevyvážené, neboť mezimolekulární síly působí na částice (ionty, atomy, molekuly) povrchových vrstev nesymetricky. Je-li alespoň jedna ze sousedících fází mobilní (plynná nebo kapalná), dochází na mezifázi v důsledku tzv. **adsorpce** ke koncentrační změně vzhledem ke koncentraci v objemové fázi, která vede ke snížení energie fázového rozhraní[8]. Tímto termínem se obvykle míní **pozitivní adsorpce**, při níž je rozhraní obohacováno o jednu nebo více složek, které tvoří uvažovaný systém. Při tzv. **negativní adsorpci** je naopak koncentrace některé ze složek systému v rozhraní nižší než v objemových fázích.

Látka v adsorbovaném stavu je označována jako **adsorbát**. Při adsorpci na rozhraní mezi fluidní a tuhou fází je tuhá látka obvykle označována jako **adsorbent**. Rovněž při adsorpci mezi plynnou a kapalnou fází je toto označení někdy používáno pro kapalinu. U adsorpce mezi dvěma kapalnými fázemi není tato nesymetrická nomenklatura vhodná.

K adsorpci může docházet na kterémkoli typu rozhraní. I když všechny typy adsorpce jsou založeny na stejném termodynamickém principu (Gibbsova adsorpční izoterma[9]), je třeba vzhledem k rozdílnému charakteru povrchů pevných a kapalných látek diskutovat jednotlivé případy odděleně.

---

[8] Pochod, při němž některá složka jedné fáze proniká do druhé fáze, se nazývá **absorpce**. Při absorpci se může měnit struktura adsorbentu i struktura a chemické složení adsorptivu. Někdy není možno odlišit adsorpci od absorpce a pak se používá termínů **sorpce**, **sorbent**, **sorbát** a **sorptiv**, které zahrnují oba děje.

[9] První, kdo se zabýval termodynamickým popisem adsorpční rovnováhy, byl v r. 1878 J. W. Gibbs; do přístupnější formy jeho odvození upravili E. A. Guggenheim a N. K. Adams (1933) a v r. 1940 publikoval Guggenheim vlastní koncepci popisu adsorpční rovnováhy.

10.2.4.1 *Termodynamický popis adsorpční rovnováhy – Gibbsova adsorpční izoterma*

Kvantitativní vyjádření obsahu složky adsorbované ve fázovém rozhraní je spojeno s obtížemi, které souvisejí s definicí tloušťky vrstvy, v níž k adsorpci dochází. Proto byl zaveden pojem **povrchového přebytku adsorbované složky** (označovaný také jako **relativní adsorpce**), který má význam rozdílu látkových množství této složky v rozhraní a v objemových fázích, vztažených na stejné látkové množství složky 1 a na jednotkovou plochu fázového rozhraní. Gibbsova adsorpční izoterma se nejčastěji používá pro systém dvousložkový kapalný roztok–parní fáze (obr. 10.14). Předpokládá se, že složka 1 (rozpouštědlo) se neadsorbuje a že koncentrace obou složek v parní fázi je zanedbatelná. Pak je povrchový přebytek $\Gamma_{2,1}$ definován vztahem

$$\Gamma_{2,1} = \frac{1}{\mathcal{A}} \left(n_2^{\mathrm{rozhr}} - \frac{n_2^{\mathrm{obj}}}{n_1^{\mathrm{obj}}} n_1^{\mathrm{rozhr}} \right) \tag{10.40}$$

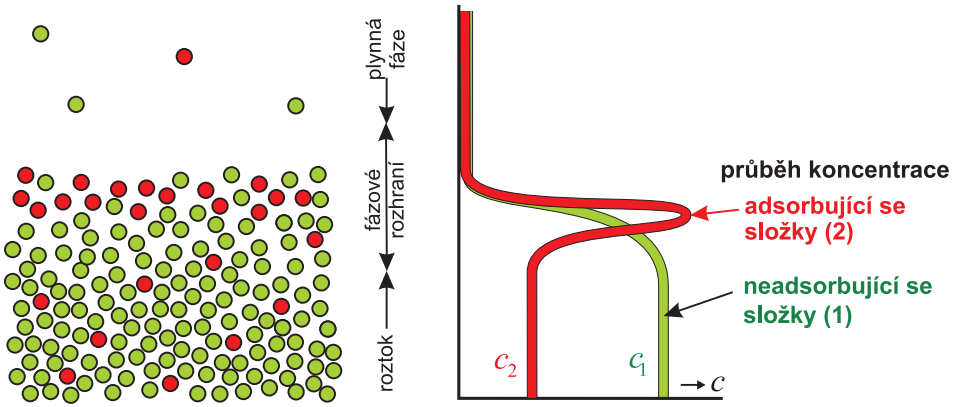
kde n_2^{rozhr} je látkové množství složky 2 adsorbované v povrchové vrstvě roztoku (látkové množství druhé, neadsorbující se složky 1 v povrchové vrstvě je n_1^{rozhr}) a druhý člen má význam látkového množství složky 2, které uvnitř roztoku připadá na stejné látkové množství složky 1, tj. na n_1^{rozhr} mol (n_1^{obj} a n_2^{obj} jsou látková množství složek 1 a 2 v objemové fázi, tj. uvnitř roztoku).

Mezi povrchovým přebytkem a povrchovým napětím roztoku byl z termodynamické podmínky pro rovnováhu mezi objemovými fázemi a fázovým rozhraním (rovnost chemických potenciálů každé složky ve všech fázích) odvozen vztah, označovaný jako **Gibbsova adsorpční izoterma**:

$$\begin{aligned} \Gamma_{2,1} &= -\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\mu_2}\right)_{T,p} = -\frac{1}{\boldsymbol{R}T}\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\ln a_2}\right)_{T,p} \\ &\approx -\frac{1}{\boldsymbol{R}T}\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\ln c_2}\right)_{T,p} = -\frac{c_2}{\boldsymbol{R}T}\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c_2}\right)_{T,p} \end{aligned} \tag{10.41}$$

kde γ je povrchové napětí roztoku a μ_2 chemický potenciál adsorbující se složky v objemové fázi, který je vyjádřen pomocí aktivity a_2 (rov. (5.33)), popř. v případě zředěných roztoků pomocí koncentrace c_2 (5.38).

Postup odvození: Za konstantní teploty a tlaku má Gibbsova-Duhemova rovnice (5.75) pro objemovou (horní



Obr. 10.14: Fázové rozhraní binární kapalný roztok – pára

index „obj“) a povrchovou (horní index „rozhr“) fázi tvar

$$n_1^{\text{obj}}\,\mathrm{d}\mu_1^{\text{obj}} + n_2^{\text{obj}}\mathrm{d}\mu_2^{\text{obj}} = 0 \qquad\qquad n_1^{\text{rozhr}}\mathrm{d}\mu_1^{\text{rozhr}} + n_2^{\text{rozhr}}\mathrm{d}\mu_2^{\text{rozhr}} + \mathcal{A}\mathrm{d}\gamma = 0$$

V rovnováze jsou chemické potenciály obou složek v obou fázích stejné, $\mu_i^{\text{rozhr}} = \mu_i^{\text{obj}} = \mu_i$. Z rovnice pro objemovou fázi vyjádříme $\mathrm{d}\mu_1 = -(n_2^{\text{obj}}/n_1^{\text{obj}})\,\mathrm{d}\mu_2$ a dosadíme do rovnice pro povrchovou vrstvu za $\mathrm{d}\mu_1^{\text{rozhr}}$

$$-\mathcal{A}\mathrm{d}\gamma = n_1^{\text{rozhr}}\left(-\frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}}\right)\mathrm{d}\mu_2 + n_2^{\text{rozhr}}\mathrm{d}\mu_2 = \left(n_2^{\text{rozhr}} - \frac{n_2}{n_1}\,n_1^{\text{rozhr}}\right)\mathrm{d}\mu_2$$

Po vydělení plochou povrchu dostaneme výše uvedený tvar Gibbsovy adsorpční izotermy:

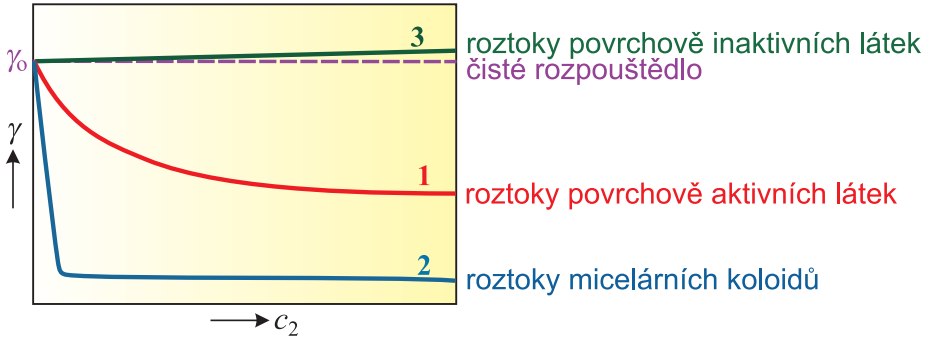
$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_2}\right)_{T,p} = \frac{1}{\mathcal{A}}\left(n_2^{\text{rozhr}} - \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}}\,n_1^{\text{rozhr}}\right) = \Gamma_{2,1}$$

Pro vícesložkový systém o dvou objemových fázích (α a β) je možno odvodit obecný tvar Gibbsovy adsorpční izotermy:

$$-\mathrm{d}\gamma = \sum_{i=2}^{k}\frac{1}{\mathcal{A}}\left(n_i^{\text{rozhr}} - \frac{n_i^{\beta}+n_i^{\alpha}}{n_1^{\beta}+n_1^{\alpha}}n_1^{\text{rozhr}}\right)\mathrm{d}\mu_i = \Gamma_{2,1}\mathrm{d}\mu_2 + \Gamma_{3,1}\mathrm{d}\mu_3 + \Gamma_{4,1}\,\mathrm{d}\mu_4 + \cdots$$

Z Gibbsovy adsorpční izotermy (10.41) je patrné, že

- koncentrace v povrchové vrstvě je vyšší než v objemové fázi u té složky, která snižuje povrchovou energii – je *adsorbována pozitivně* – a naopak adsorpce složky je *negativní*, jestliže zvyšuje povrchovou energii;



Obr. 10.15: Průběh koncentrační závislosti povrchového napětí vodných roztoků

- povrchový přebytek adsorbované složky $\Gamma_{2,1}$ stoupá s koncentrací této složky v objemové fázi a klesá se stoupající teplotou.

Gibbsova izoterma platí pro všechny typy fázových rozhraní. U systémů, kde je dobře měřitelná povrchová nebo mezifázová energie γ a její závislost na složení, tedy u mobilních rozhraní, slouží Gibbsova rovnice k výpočtu množství adsorbované složky na jednotce plochy rozhraní, které není přímo měřitelné (nebo jen obtížně). U systémů pevná látka–plyn nebo pevná látka––kapalina, kde mezifázová energie je na různých místech rozhraní různá a obtížně měřitelná, ale adsorbované množství je měřitelné dobře, lze pomocí Gibbsovy izotermy zjistit získat informace o povrchové energii tuhých látek.

10.2.4.2 *Adsorpce na rozhraní roztok–plynná fáze*

Zatímco u čistých kapalin se téměř okamžitě ustaví rovnovážná hodnota povrchového napětí, u roztoků se povrchové napětí čerstvě utvořených povrchů liší od povrchového napětí rovnovážných systémů, protože složení nově vzniklého a rovnovážného povrchu jsou vzhledem k adsorpci na fázovém rozhraní různá. Vliv rozpuštěné látky na povrchové napětí se různí podle povahy jak rozpuštěné látky tak rozpouštědla; je možný jak pokles, tak vzrůst hodnoty povrchového napětí. Látky, které již v malých koncentracích snižují povrchové napětí rozpouštědla, jsou označovány jako látky **povrchově aktivní** (obr. 10.15). Některé látky – micelární koloidy (viz odd. 11.11) – nejprve výrazně snižují povrchové napětí a s počínající tvorbou micel se pokles zastaví. U jiných systémů, např. u vodných roztoků anorganických elektrolytů nebo vysoce

hydratovaných organických sloučenin, dochází naopak ke zvýšení povrchového napětí. Tento efekt není velký a je pozorovatelný až při vyšších koncentracích[10]. Látky, které zvyšují povrchové napětí rozpouštědla, dostaly název **povrchově inaktivní**. Jsou také možné případy, kdy rozpuštěná látka nevyvolá měřitelnou změnu γ_0 (např. roztok cukru ve vodě).

Pro analytické vyjádření závislosti povrchového napětí na složení byla navržena řada semiempirických vztahů, které slouží k interpolaci i extrapolaci dat. V malém koncentračním rozmezí může být koncentrační závislost vystižena polynomem vhodného stupně (při malých koncentracích lineárním vztahem), jehož konstanty zjistíme z experimentálních dat lineární regresí. Ve velmi zředěných roztocích ($c_2 \to 0$) lze povrchové napětí vyjádřit jako lineární funkci koncentrace.

Průběh koncentrační závislosti povrchového napětí *vodných* roztoků členů homologických řad organických látek velice dobře vystihuje empirická rovnice Szyszkowského[11] (matematicky stejný tvar rovnice byl později získán i termodynamickým a statistickým odvozením)

$$\gamma_\mathrm{o} - \gamma = a\,\ln(1 + b\,c_2) \tag{10.42}$$

kde γ_0 je povrchové napětí vody, γ povrchové napětí roztoku, c_2 látková koncentrace rozpuštěné látky. Konstanta a má stejnou hodnotu pro všechny členy homologické řady. Konstanta b stoupá uvnitř homologické řady přibližně geometrickou posloupností s počtem uhlíkových atomů.

Pomocí známé koncentrační závislosti povrchového napětí je pak možno z Gibbsovy izotermy (10.41) získat údaje o povrchovém přebytku $\Gamma_{2,1}$ složky adsorbované v povrchové vrstvě roztoku. Pro vodné roztoky organických látek, jejichž koncentrační závislost povrchového napětí lze popsat Szyszkowského rovnicí, má Gibbsova izoterma tvar

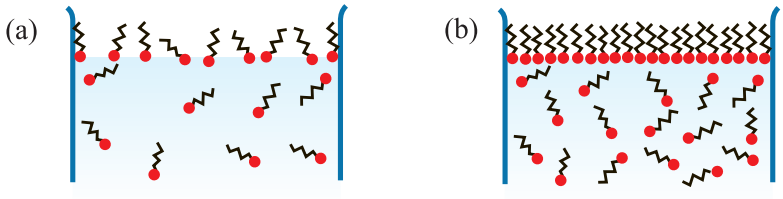
$$\Gamma_{2,1} = \frac{abc_2}{\boldsymbol{R}T\,(1 + bc_2)} \tag{10.43}$$

V oblasti nízkých koncentrací, kde $b\,c_2 \ll 1$, přejde rovnice (10.43) na lineární tvar

$$\Gamma_{2,1} = \frac{ab}{\boldsymbol{R}T}\,c_2 \tag{10.44}$$

[10] Při rozpouštění ve vodě se ionty hydratují a je pro ně energeticky nevýhodné přiblížit se k povrchu na menší vzdálenost než je tloušťka hydratačního obalu.

[11] Je používána hlavně pro homologickou řadu mastných kyselin.



Obr. 10.16: Schematické znázornění uspořádání molekul povrchově aktivní látky v objemové fázi a v povrchové vrstvě (a) při nižších, (b) při vyšších koncentracích.

Povrchový přebytek $\Gamma_{2,1}$ je tedy v této oblasti přímo úměrný koncentraci rozpuštěné látky v objemové fázi; s koncentrací roste tím rychleji, čím větší je hodnota konstanty b. Je-li naopak $bc_2 \gg 1$, blíží se $\Gamma_{2,1}$ konstantní hodnotě

$$\lim_{c_2 \to 0} \Gamma_{2,1} = \frac{a}{\boldsymbol{R}T} = \Gamma_{\mathrm{m}} \tag{10.45}$$

která je označována jako **maximální adsorpce**. Vzhledem k tomu, že konstanta a je pro všechny členy homologické řady stejná, nezávisí ani hodnota Γ_{m} na délce uhlovodíkového řetězce. Tento poznatek vedl k vytvoření modelu tzv. nasycené monomolekulární vrstvy, v níž jsou molekuly rozpuštěné látky těsně uspořádány tak, že jejich hydratované polární skupiny jsou zakotveny ve vodné fázi, zatímco uhlovodíkové řetězce jsou rovnoběžné a jsou vytlačovány z vodné fáze (obr. 10.16). Plocha připadající na jednu molekulu v nasyceném povrchu je tedy pro členy homologické řady stejná. Aby však bylo $bc_2 \gg 1$ za reálných koncentrací, musí být hodnota b dostatečně velká, takže se nasycená monovrstva vytváří až z roztoků vyšších členů homologických řad.

10.2.4.3 *Adsorpce z plynné fáze na tuhých látkách*

Při styku pevné látky s plynem dochází vždy k zachycování molekul plynu na jejím povrchu a měření adsorpce jak z čistých plynů, tak z plynných směsí, je hlavním zdrojem informací o rozhraní pevná látka–plyn (na rozdíl od povrchů kapalin, kde je možno přímo měřit povrchové energie).

Podle druhu působících mezimolekulárních sil se obvykle rozlišují dva typy adsorpce, a to **fyzikální adsorpce** (někdy označovaná jako van der Waalsova adsorpce), k níž dochází vli-

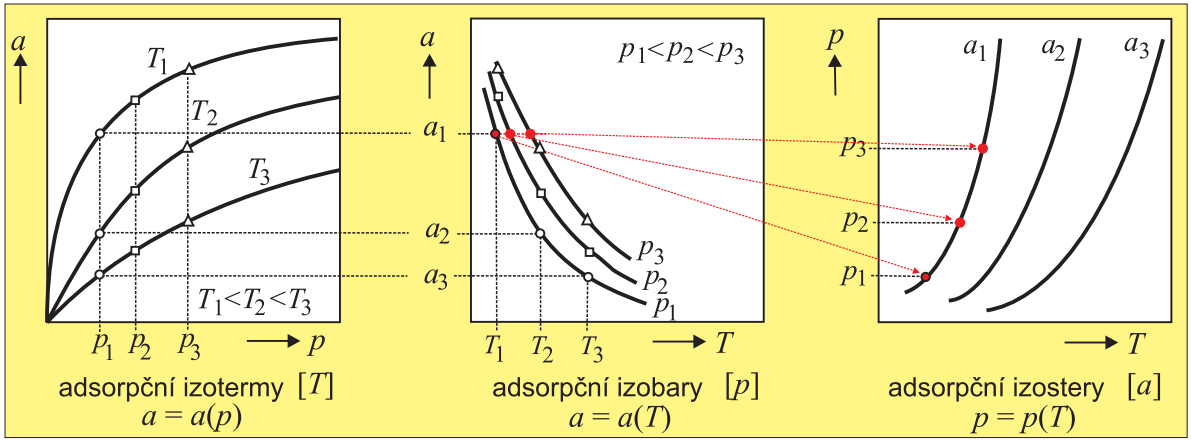
Tabulka 10.2: Rozdíly mezi adsorpcí a chemisorpcí

	fyzikální adsorpce	**chemisorpce**
působící síly	fyzikální síly (relativně slabé)	sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem
specifičnost	nespecifická (nejvíce se adsorbují plyny nejsnáze zkapalnitelné)	specifická
adsorpční teplo	-20 až $-40\,\mathrm{kJ}$ (obdoba kondenzačních tepel)	-40 až $-400\,\mathrm{kJ}$ (obdoba reakčních tepel)
počet vrstev	adsorpce ve více vrstvách (jako kondenzace)	adsorpce v jedné vrstvě
adsorbované množství	pod T_c značné, s teplotou klesá, nad T_c malé	proti fyzikální adsorpci malé zvláště při nízkých T, rychle roste s T
rychlost	velká (rovnováha se ustavuje v několika sekundách)	při nižších T pomalá, rychlost stoupá exponenciálně s T
reverzibilita	naadsorbovaný plyn se snadno odstraňuje (evakuací, mírným zahříváním)	odstranění naadsorbovaného plynu je obtížnější (zahřívání ve vakuu na vyšší T)

vem sil takového druhu, jaké způsobují kondenzaci par; **chemisorpce** (nebo také aktivovaná adsorpce), při níž dochází ke tvorbě elektronových vazeb neboli sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem, takže tento děj má charakter tvorby chemické sloučeniny. Hlavní rozdíly mezi fyzikální adsorpcí a chemisorpcí uvádí tab. 10.2.

Adsorbované množství je závislé jak na povaze adsorbující se látky (**adsorbátu**) tak na povaze tuhé látky (**adsorbentu**), na velikosti povrchu, na parciálním tlaku adsorbátu v plynné fázi a na teplotě. Protože u tuhých (zvláště pórovitých a práškovitých) adsorbentů často není známa přesná velikost plochy celkového povrchu, používá se k vyjádření rozsahu adsorpce místo povrchového přebytku $\Gamma_{2,1}$ jiných veličin, např.

- látkového množství nebo hmotnosti plynu a adsorbovaného na jednotce hmotnosti ad-



Obr. 10.17: Grafické znázornění adsorpčních dat.

sorbentu (obvykle 1 g),

- objemu plynu v přepočteného na normální podmínky (0 °C, 101,325 kPa) naadsorbovaného opět na jednotce hmotnosti adsorbentu.

Popis adsorpce Adsorpce je charakterizována vzájemnou závislostí adsorbovaného množství, teploty a rovnovážného tlaku adsorbujícího se plynu. Nejčastěji se měří rovnovážný tlak plynu a adsorbované množství při konstantní teplotě – **adsorpční izotermy** (viz odst. 10.4). Rovněž se experimentálně stanovují **adsorpční izobary**, tj. změna adsorbovaného množství s teplotou při konstantním rovnovážném tlaku plynu. Z těchto závislostí se konstruují **adsorpční izostery**, tj. závislosti rovnovážného tlaku plynu na teplotě při konstantním adsorbovaném množství, které jsou mimo jiné vhodné pro výpočet adsorpčních tepel. Příklady tvarů adsorpčních izoterem, adsorpčních izobar a odpovídajících adsorpčních izoster ukazuje obr. 10.17.

Adsorpční izotermy Naměřená data je vhodné mít k dispozici v analytickém tvaru. Většina navržených analytických vztahů popisuje závislost mezi rovnovážným adsorbovaným množstvím plynu a jeho tlakem – adsorpční izotermu.

Nejstarším, dosud však často používaným analytickým vyjádřením závislosti adsorbovaného množství na rovnovážném tlaku za konstantní teploty je **Freundlichova izoterma**. Protože průběh experimentálně zjištěné závislosti $a = a(p)$ mnohdy svým tvarem připomíná parabolu (obr. 10.18), byla čistě empiricky formulována rovnice

$$a = k\,p^{1/n} \tag{10.46}$$

kde p je rovnovážný tlak, a je adsorbované množství, k a n jsou konstanty. Hodnota konstanty k klesá s rostoucí teplotou, konstanta n je vždy větší než jedna a s rostoucí teplotou se blíží jedné. Pro snadnější zpracování experimentálních dat je výhodné převést Freundlichovu izotermu do lineárního tvaru

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n}\,\ln p \tag{10.47}$$

Langmuirova izoterma byla odvozena teoreticky na základě kinetických představ za těchto předpokladů:

- vytváří se jen jedna vrstva molekul,
- pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu,
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují.

Kinetické odvození Langmuirovy rovnice vychází ze vztahů pro rychlosti adsorpce a desorpce, které jsou považovány za vratné reakce. Protože podle Langmuirových předpokladů vzniká pouze jedna vrstva, je rychlost, jakou se molekuly zachycují na povrchu, úměrná podílu volného povrchu a počtu nárazů molekul plynu na jednotku povrchu, který je úměrný jeho tlaku

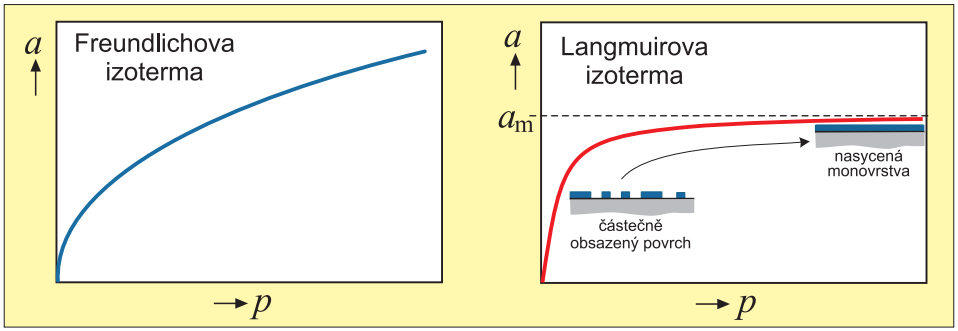
$$r_\mathrm{a} = k_\mathrm{a}\,(1-\theta)\,p$$

kde θ je podíl obsazeného povrchu, $(1-\theta)$ podíl volného povrchu, p tlak adsorbujícího se plynu a k_a je konstanta úměrnosti. Současně s adsorpcí však také dochází k desorpci molekul zachycených na povrchu, jejíž rychlost je úměrná obsazení povrchu a podílu molekul, jejichž kinetická energie je větší než adsorpční teplo

$$r_\mathrm{d} = k_\mathrm{d}\theta$$

Po ustavení adsorpční rovnováhy je $r_\mathrm{a} = r_\mathrm{d}$

$$k_\mathrm{a}\,(1-\theta)\,p = k_\mathrm{d}\theta$$



Obr. 10.18: Tvary adsorpčních izoterem, které odpovídají Freundlichově a Langmuirově rovnici.

a tedy

$$\theta = \frac{(k_a/k_d)\cdot p}{1+(k_a/k_d)\cdot p} = \frac{b\cdot p}{1+b\cdot p}$$

Pro poměr adsorpční a desorpční konstanty byl zaveden symbol b. Je to konstanta, která je pouze funkcí teploty. Vyjádříme-li podíl obsazeného povrchu jako poměr množství adsorbovaného plynu a za tlaku p ku množství plynu a_m, potřebnému k úplnému pokrytí povrchu monovrstvou, $\theta = a/a_\mathrm{m}$, dostaneme obvykle používaný tvar Langmuirovy izotermy

$$a = a_\mathrm{m}\,\frac{bp}{1+bp} \tag{10.48}$$

V oblasti velmi nízkých tlaků, kdy $bp \ll 1$, je závislost $a = a(p)$ lineární:

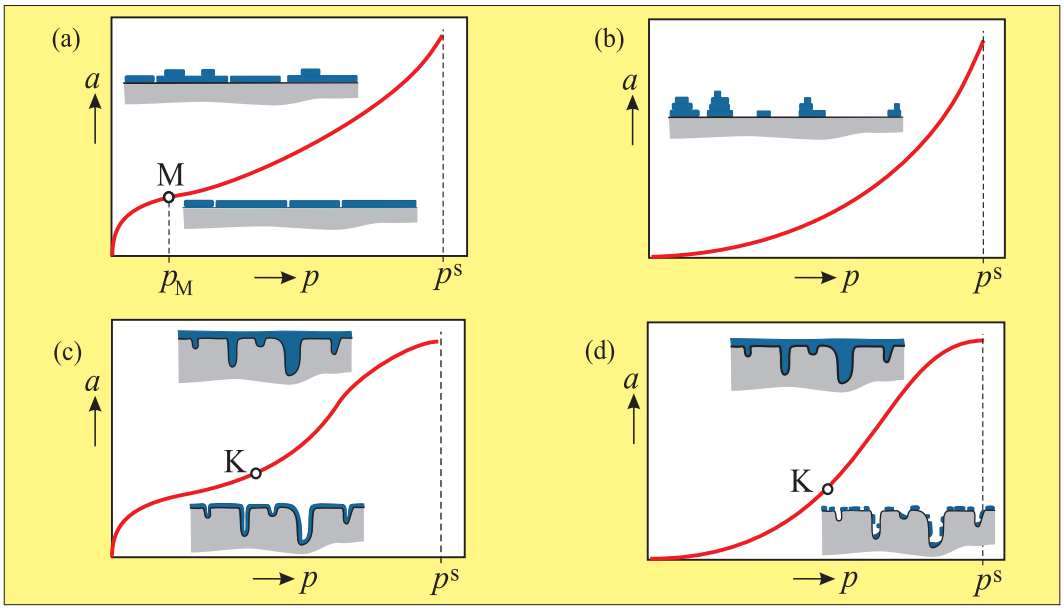
$$a = a_\mathrm{m} bp$$

Při vysokých tlacích, kdy $bp \gg 1$, se adsorbované množství blíží limitní hodnotě $a = a_\mathrm{m}$.

Při zpracování experimentálních dat se používá linearizovaný tvar rovnice (10.48)

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{ba_\mathrm{m}} + \frac{p}{a_\mathrm{m}} \tag{10.49}$$

Jak plyne z předpokladů použitých při odvození, je Langmuirova rovnice vhodná pro chemisorpci, při níž se na povrchu vytváří jediná vrstva molekul. Případné odchylky Langmuirovy



Obr. 10.19: Tvary adsorpčních izoterem. (a), (b): pro adsorpci plynů na nepórovitých adsorbentech; (c), (d): pro adsorpci plynů s kapilární kondenzací na pórovitých adsorbentech.

rovnice od skutečného průběhu izotermy mohou být způsobeny vzájemným ovlivňováním adsorbovaných molekul a nestejnorodostí povrchu adsorbentu. Jestliže nedochází k adsorpci ve více vrstvách, může být Langmuirova izoterma použita i pro popis fyzikální adsorpce.

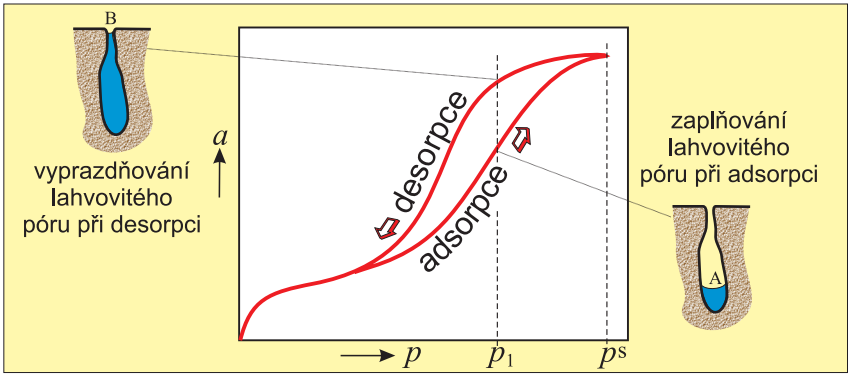
Brunauer, Emmet a Teller aplikovali Langmuirův myšlenkový postup na **vícevrstvou adsorpci**, při níž se na první naadsorbované vrstvě molekul vytvářejí další vrstvy vlivem mezimolekulárních sil mezi již adsorbovanými molekulami a molekulami z plynné fáze. Druhá a další vrstvy, vznikající na první vrstvě, nejsou již vázány adsorpčními silami, o nichž autoři předpokládají, že jsou to síly krátkého dosahu, ale silami kondenzačními mezi první vrstvou naadsorbovaných molekul a molekulami plynu, což je možné jen pod kritickou teplotou adsorbátu. Výsledná rovnice, známá jako **izoterma BET**, má tvar

$$a = a_{\mathrm{m}} \frac{C p_{\mathrm{rel}}}{(1 - p_{\mathrm{rel}})\ [1 + (C - 1) p_{\mathrm{rel}}]} \tag{10.50}$$

kde $p_{\mathrm{rel}} = p/p^{\mathrm{s}}$ je relativní tlak, tj. poměr rovnovážného tlaku ku tlaku nasycené páry adsorbátu při dané teplotě a a_{m} je konstanta, která má význam množství plynu naadsorbovaného na jednotkové hmotnosti adsorbentu v případě, že by povrch byl pokryt úplnou monomolekulární vrstvou (není ovšem rovna maximální mezní hodnotě adsorbovaného množství). Konstanta C souvisí s adsorpčním teplem adsorbátu v první vrstvě a jeho kondenzačním teplem. Počáteční průběh izotermy na obr. 10.19a vystihuje jednovrstvou adsorpci. Od určité hodnoty tlaku (p_{M}), při němž je první vrstva téměř úplně zaplněna, se začínají tvořit další vrstvy. Na rovných površích není počet vrstev omezen (v porézních adsorbentech se může vytvořit jen omezený počet vrstev, odpovídající velikosti pórů). Izoterma 10.19a odpovídá případu, kdy absolutní hodnota adsorpčního tepla je větší než teplo kondenzační ($C > 1$). Izoterma typu 10.19b popisuje řídce se vyskytující případy, kdy absolutní hodnota adsorpčního tepla je menší než absolutní hodnota kondenzačního tepla adsorbátu ($C < 1$); např. adsorpce vodní páry na hydrofobních adsorbentech. Při adsorpci se nevytváří souvislý film, ale na ostrůvcích první vrstvy se kondenzací tvoří druhá a další vrstvy (vznikají „kapky“ adsorbátu). V praxi se vyhodnocení experimentálních dat pomocí izotermy BET často používá jako standardní metoda pro výpočet plochy povrchů tuhých adsorbentů. Za použití adsorbátu, u něhož je známa velikost plochy, kterou při adsorpci zaujímá na povrchu jedna adsorbovaná molekula $\sigma_{\mathcal{A}}$ (nejčastěji dusík nebo argon), z hodnoty konstanty a_{m} stanovíme specifický povrch adsorbentu:

$$A_{\mathrm{sp}} = a_{\mathrm{m}}\, \boldsymbol{N}_{\mathbf{A}}\, \sigma_{\mathcal{A}} \tag{10.51}$$

Kapilární kondenzace U pórovitých adsorbentů se za vyšších tlaků a při teplotách nižších než kritická teplota adsorbujícího se plynu často uplatňuje vedle fyzikální adsorpce ještě další proces, **kapilární kondenzace**. Když při zvyšování relativního tlaku se vzroste tloušťka adsorbované vrstvy natolik, že se v nejužším místě póru proti sobě rostoucí vrstvy spojí, vytvoří se meniskus kondenzovaného adsorbátu. Je-li adsorbent smáčen daným adsorbátem (obr. 10.5e,f), vytvoří se vydutý meniskus, nad kterým je podle Kelvinovy rovnice (10.21) při téže teplotě tlak páry nižší než nad rovným povrchem, adsorbát tedy v těchto pórech kondenzuje při tlaku nižším než je tlak nasycené páry. Čím užší je pór, tím nižší tlak stačí k jeho zaplnění kapalinou. Tuto situaci vystihují adsorpční izotermy na obr. 10.19c, d. Od nuly až k bodu K probíhají závislosti $a(p)$ podobně jako u izoterem znázorněných na obr. 10.19a, b. Od bodu K se začne projevovat kondenzace v nejužších pórech adsorbentu a izoterma stoupá rychleji než při adsorpci bez kondenzace (obr. 10.19a, b). Při dosažení rovnovážného tlaku nasycené páry zaplní zkapalněný adsorbát veškerý objem pórů.



Obr. 10.20: Hysterezní smyčka na adsorpční izotermě. Schematické znázornění zaplňování a vyprazdňování lahvovitého póru

Adsorpční hystereze Kapilární kondenzace se často projevuje hysterezní smyčkou na adsorpční izotermě, jak je patrné z obr. 10.20. Za určitého tlaku je hodnota rovnovážného adsorbovaného množství různá při adsorpci a při desorpci. Adsorpční hystereze je vysvětlována rozdílným mechanismem zaplňování a vyprazdňování pórů určitého tvaru a velikosti (např. u tzv. lahvovitých pórů, tj. dutin se zúženým vstupním hrdlem, je pro zaplňování póru rozhodující větší poloměr širší části póru (A)(viz obr. 10.20); po dosažení tlaku nasycené páry p^{s} je pór zcela zaplněn a při následující desorpci rozhoduje o tlaku páry menší poloměr r_{B} v úzkém hrdle póru. Podle Kelvinovy rovnice je tlak páry p_1 nad meniskem v širších partiích póru nižší než nad meniskem o menším poloměru.

Adsorpční tepla Teplo, které se uvolní při adsorpci a molů na jednom gramu původně čistého adsorbentu se nazývá **integrální adsorpční teplo** $Q_{\mathrm{int}}(a)$. Představuje střední hodnotu adsorpčního tepla na části povrchu pokryté adsorbátem. Integrální adsorpční tepla se stanovují experimentálně v izotermických nebo adiabatických kalorimetrech.

Teplo, které by se uvolnilo při infinitezimálním přírůstku adsorbovaného množství ($\mathrm{d}a$) je tzv. **diferenciální adsorpční teplo**, $Q_{\mathrm{dif}}(a) = \mathrm{d}Q_{\mathrm{int}}(a)/\mathrm{d}a$. Jinak řečeno, je to teplo, které se uvolní při adsorpci jednoho molu na takovém množství adsorbentu, že adsorbované množství vztažené na jednotku hmotnosti adsorbentu, a, zůstává prakticky konstantní (proto se nazývá také **izosterické adsorpční teplo**). Hodnoty diferenciálního adsorpčního tepla se liší podle

stupně obsazení povrchu. Diferenciální adsorpční tepla se obvykle určují z adsorpčních izoster podle vztahu obdobného Clausiově-Clapeyronově rovnici:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_a = -\frac{Q_{\mathrm{dif}}(a)}{\boldsymbol{R}T^2} \tag{10.52}$$

Jak můžeme usoudit z následující úvahy, je adsorpce vždy pochod exotermický. Pro adsorpční teplo totiž platí $\Delta_{\mathrm{ads}}H = \Delta_{\mathrm{ads}}G + T\,\Delta_{\mathrm{ads}}S$. Gibbsova energie při adsorpci jako při každém samovolném ději klesá, $\Delta_{\mathrm{ads}}G < 0$. Záporná je i změna entropie při adsorpci, neboť se zvyšuje uspořádanost systému.

10.2.4.4 *Adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka–kapalina*

Adsorpce z roztoků na tuhých látkách má široké uplatnění průmyslové i laboratorní, hlavně jako účinná izolační a čistící metoda (adsorpční chromatografie). I z historického hlediska je využití adsorpce na tomto rozhraní velice dávného data. Čištění vín, olejů, pitné vody atd. dřevěným uhlím se provádělo po staletí. Zdá se, že děje na fázovém rozhraní pevná látka–kapalina se uplatnily i při vzniku života: látky, rozptýlené ve velmi malých koncentracích v mořské vodě, byly zkoncentrovány adsorpcí na povrchu břidlicovitých minerálů, takže mohlo dojít k jejich spojení a vzniku prvních vysokomolekulárních látek.

Velký význam má adsorpce z roztoku na povrchu tuhé látky v koloidní chemii, neboť podmiňuje vznik a zánik lyosolů (viz odd. 11.5.1) a ovlivňuje i jejich stálost.

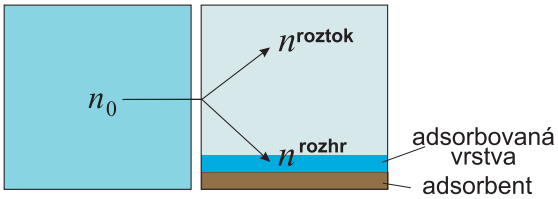
Teoretické zpracování adsorpce z roztoků, které by vedlo k vhodné rovnici adsorpční izotermy, je mnohem obtížnější než u adsorpce z plynné fáze. Tepelný pohyb molekul a jejich vzájemné působení v kapalné fázi jsou totiž daleko méně teoreticky propracované než obdobné chování u plynů. Navíc je adsorpce z roztoků vždy výsledkem soutěžení nejméně dvou složek o místo na povrchu adsorbentu. K adsorpci samozřejmě dochází i při styku čisté kapaliny s pevným adsorbentem. Projevuje se zvýšením hustoty, orientací molekul, snížením jejich pohyblivosti atd. Vytváří se tak vrstva kapaliny, tzv. lyosféra, která lpí na tuhém povrchu. Tyto změny jsou však tak nepatrné, že adsorpce čistých kapalin na pevných látkách je neměřitelná.

Pro popis adsorpce z roztoků byla navržena řada teorií vypracovaných na molekulárně kinetickém a termodynamickém základě, které však vesměs vedou k dosti složitým rovnicím a často vystihují skutečnost jen ve speciálních případech.

Experimentální provedení (viz odd. 10.4), na rozdíl od měření adsorpce z plynné fáze, je poměrně jednoduché. Stanovuje se koncentrace látky v roztoku před jeho uvedením do styku s adsorbentem a pak po ustavení adsorpční rovnováhy.

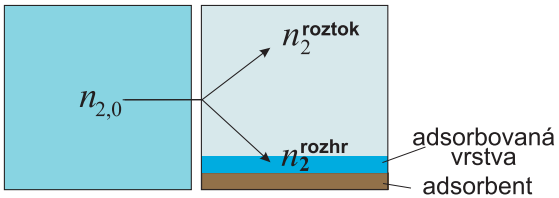
Adsorpce z roztoků může probíhat dvojím způsobem. V prvním případě se na povrchu adsorbentu látka zachycuje ve formě molekul, tj. v nedisociované formě, popř. u elektrolytů se adsorbují oba druhy iontů ve stejné míře. Tento typ adsorpce se označuje jako **adsorpce molekulární**. Při druhém způsobu, tzv. **iontové adsorpci**, se přednostně adsorbuje jeden z obou iontů elektrolytu.

Molekulární adsorpce Při kvantitativním popisu molekulární adsorpce vycházíme z hmotnostní bilance. Jako základ bilance zvolíme látkové množství roztoku n_0, které připadá na 1 g tuhé látky. Toto látkové množství se po ustavení adsorpční rovnováhy rozdělí mezi roztok (n^{roztok}) a povrch tuhé látky (n^{rozhr}):



$$n_0 = n^{\mathrm{rozhr}} + n^{\mathrm{roztok}} \tag{10.53}$$

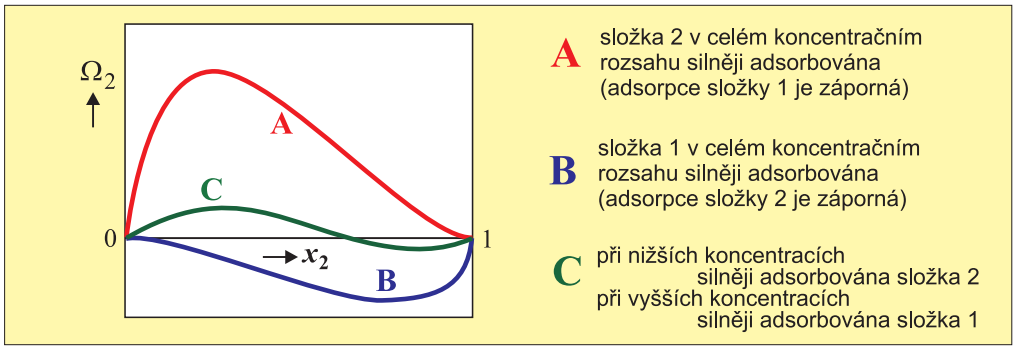
Také látkové množství rozpuštěné látky (složka 2), $n_{2,0}$, obsažené v n_0 molech výchozího roztoku, se rozdělí na n_2^{roztok}, které zůstanou v roztoku a n_2^{rozhr}, které se adsorbovaly na povrchu 1 g tuhé látky:



$$n_{2,0} = n_2^{\mathrm{rozhr}} + n_2^{\mathrm{roztok}} \tag{10.54}$$

Jednotlivá látková množství vyjádříme pomocí molárních zlomků složky 2 v adsorpční vrstvě, x_2^s, a v rovnovážném roztoku po ustavení adsorpční rovnováhy, x_2^{roztok}, a n^{roztok} vyjádříme z rovnice (10.53):

$$x_{2,0}\, n_0 = x_2^{\mathrm{rozhr}}\, n^{\mathrm{rozhr}} + x_2^{\mathrm{roztok}}\, n^{\mathrm{roztok}} = x_2^{\mathrm{rozhr}}\, n^{\mathrm{rozhr}} + x_2^{\mathrm{roztok}}\, (n_0 - n^s) \tag{10.55}$$



Obr. 10.21: Tvary izotermy koncentrační změny, vyjádřené jako závislost přebytku složky 2 ve fázovém rozhraní, Ω_2, na jejím molárním zlomku v rovnovážném roztoku, x_2

Po úpravě dostaneme na levé straně pouze měřitelné veličiny

$$n_0\,(x_{2,0} - x_2^{\text{roztok}}) = n^{\text{rozhr}}\,(x_2^{\text{rozhr}} - x_2^{\text{roztok}}) \tag{10.56}$$

Výraz na levé straně se označuje symbolem Ω_2 a obsahuje pouze měřitelné veličiny. Místo molárních zlomků se používá také koncentrací (zvláště u adsorpce ze zředěných roztoků omezeně rozpustných látek):

$$\Omega_2 = n_0\,(x_{2,0} - x_2^{\text{roztok}}) = v_0\,(c_{2,0} - c_2^{\text{roztok}}) \tag{10.57}$$

kde $c_{2,0}$ a c_2^{roztok} jsou koncentrace rozpuštěné látky v roztoku před adsorpcí a po dosažení adsorpční rovnováhy, a v_0 počáteční objem roztoku připadající na 1 gram tuhého adsorbentu (= objem roztoku před adsorpcí/hmotnost adsorbentu). Veličina Ω_2, nazývaná preferenční adsorpce, má, podobně jako $\Gamma_{2,1}$, význam přebytku složky 2 v adsorbované vrstvě oproti roztoku, na rozdíl od $\Gamma_{2,1}$ však vztaženého na jednotku hmotnosti adsorbentu, nikoliv na plochu fázového rozhraní.

Adsorpční data naměřená při konstantní teplotě se vyjadřují závislostí Ω_2 na složení rovnovážného roztoku, označovanou jako izoterma koncentrační změny (složená nebo kompozitní izoterma). Možné průběhy izotermy pro zcela mísitelné složky celém koncentračním rozsahu ukazuje obr. 10.21.

Křivky na obr. 10.21 odpovídají adsorpci z roztoků dvou neomezeně mísitelných složek. Je-li jedna ze složek, např. složka 2 silněji adsorbována v celém koncentračním rozsahu než složka

1, dostaneme izotermu, znázorněnou křivkou A. Křivka B charakterizuje zápornou adsorpci složky 2 v celém koncentračním rozsahu. Je-li při nižších koncentracích silněji adsorbována jedna složka, při vyšších koncentracích pak složka druhá (mění se znaménko Ω_2), vznikne izoterma S-tvaru (křivka C). V průsečíku izotermy a osy složení jsou koncentrace ve fázovém rozhraní i v objemu roztoku stejné, takže takové směsi není možno dělit adsorpcí na daném adsorbentu. Jev se nazývá adsorpční azeotropie.

Jestliže se z roztoku adsorbuje pouze složka 2, může být adsorpce ze zředěných roztoků popsána podobnými rovnicemi jako adsorpce z plynné fáze:

- izotermou Freundlichova typu

$$\Omega_2 = kc_2^n \tag{10.58}$$

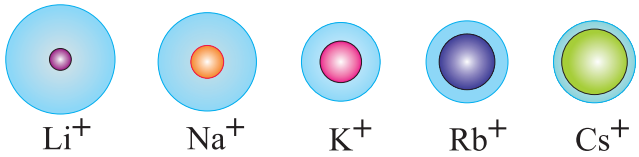
- izotermou Langmuirova typu

$$\Omega_2 = \Omega_\mathrm{m} \frac{bc_2}{1 + bc_2} \tag{10.59}$$

Veličina Ω_2 je zde látkové množství složky 2 adsorbované na jednom gramu adsorbentu za rovnovážné koncentrace c_2. Konstanta Ω_m má význam látkového složky 2 adsorbovaného při úplném pokrytí povrchu jednoho gramu adsorbentu monovrstvou. Z hodnoty této konstanty může být vypočten specifický povrch adsorbentu.

Iontová adsorpce Při adsorpci z roztoků elektrolytů se ionty vzniklé disociací elektrolytu v roztoku mohou zachycovat na adsorbentu různou měrou. Dochází buď k adsorpci jednoho iontu, takže povrch adsorbentu získává elektrický náboj (prostá iontová adsorpce) nebo současně s adsorpcí iontu probíhá další děj, který způsobí, že náboj adsorbentu zůstává nezměněn; tímto způsobem probíhá výměnná adsorpce.

Prostá iontová adsorpce Při adsorpci se významně uplatňuje charakter adsorbentu. Polarizovatelné ionty se obvykle adsorbují pouze na površích tvořených polárními molekulami nebo ionty (proto se iontová adsorpce často nazývá také adsorpce polární). Povrch adsorbentu, který nese určitý náboj, adsorbuje opačně nabité ionty elektrolytu; ionty se souhlasným nábojem se přímo neadsorbují, ale zůstávají poblíž prvé adsorbované vrstvy a vzniká tzv. **elektrická dvojvrstva** (odd. 10.3). Při tomto ději se uplatňují jak elektrostatické tak adsorpční síly.



Obr. 10.22: Skutečné průměry iontů a jejich průměry v hydratovaném stavu

Vznik elektrické dvojvrstvy má velký význam pro stabilitu a elektrické vlastnosti heterogenních disperzních systémů a pro vznik a výklad elektrokinetických jevů.

Adsorbovatelnost iontů stoupá s jejich nábojem a poloměrem; čím větší je poloměr iontu, tím větší je jeho polarizovatelnost a tím menší je při stejném náboji jeho hydratace. Rozdíly v hydrataci jednomocných iontů ukazuje obr. 10.22. Hydratace je pro adsorpci značnou překážkou, neboť přítomnost hydratačního obalu zeslabuje elektrické interakce. Z hlediska koloidní chemie je zvlášť zajímavá adsorpce na povrchu krystalické mřížky málo rozpustných iontových sloučenin (většinou solí a hydroxidů) z vodných roztoků elektrolytů. Výběr adsorbujících se iontů se řídí **Panethovým-Fajansovým pravidlem**: *ionty z roztoku se adsorbují na povrchu krystalické mřížky tehdy, když tvoří s opačně nabitým iontem mřížky málo rozpustnou sloučeninu*. Nejlépe se adsorbuje ion, který je sám součástí mřížky, nebo je některému z iontů mřížky podobný. Pevnou vazbu s povrchem mohou vytvořit i jakékoliv skupiny podobné skupinám atomů zabudovaným v krystalickém povrchu.

Výměnná iontová adsorpce Při styku adsorbentu, na jehož povrchu je již naadsorbován nějaký elektrolyt, s jiným elektrolytem dochází vždy do určité míry k tzv. výměnné adsorpci, při níž adsorbent nahrazuje ionty adsorbované z roztoku jinými ionty, které vyšle do roztoku a které mohou pocházet jak z jeho krystalové mřížky tak z vnější části elektrické dvojvrstvy (tento případ je důležitý pro vlastnosti elektrické dvojvrstvy a tím i pro stabilitu disperzních systémů).

Při výměnné adsorpci se může měnit i pH prostředí. Adsorbent vyměňuje vlastní vodíkový nebo hydroxylový ion za kation, popř. anion z roztoku, přičemž pH roztoku v prvním případě klesá, v druhém případě stoupá.

Látky o velké výměnné kapacitě (měniče iontů, ionexy), které mohou být jak přirozené (minerály typu zeolitů), tak syntetické organické i anorganické, mají velké použití v laboratorní

i průmyslové praxi. Součástí jejich mřížky jsou pravidelně rozmístěné velmi úzké póry. Malé ionty tak mohou pronikat dovnitř a výměna probíhá na vnitřním povrchu adsorbentu.

Výměnná adsorpce je velmi významná v zemědělství a biologii – půda má např. schopnost zadržovat některé ionty nezbytné pro výživu rostlin a obsažené v hnojivech (např. NH_4^+ nebo K^+), které vyměňuje za jiné, např. Ca^{2+}, Mg^{2+}, zatímco anionty, jako např. Cl^-, NO_3^- nebo SO_4^{2-}, téměř nezadržuje. V technice se výměnná adsorpce rozsáhle uplatňuje při barvení rostlinných vláken, při změkčování vody, při zachycování cenných materiálů z velmi zředěných roztoků (např. při regeneraci stříbra z odpadních vod z výroben fotografických materiálů, nebo při oddělování radioaktivních látek z roztoků). Na výměně iontů může být založeno i stanovení bodu ekvivalence při titracích v analytické chemii[12].

[12] Např. při titraci roztoku NaCl roztokem $AgNO_3$ za přítomnosti fluoresceinu se na vznikajících krystalcích AgCl tvoří elektrická dvojvrstva z chloridových a sodných iontů, sraženina je bílá a roztok žlutozelený. Jakmile se v titrovaném roztoku objeví i jen nepatrný přebytek dusičnanu stříbrného, bude dvojvrstva na povrchu krystalků tvořena stříbrnými a dusičnanovými ionty. Barevné anionty fluoresceinu, které mají velkou adsorbovatelnost, vytěsní z vnější části dvojvrstvy ionty NO_3^- a sraženina se zbarví do žlutozelena, zatímco roztok se stane bezbarvým.

10.3 *Elektrické vlastnosti fázových rozhraní*

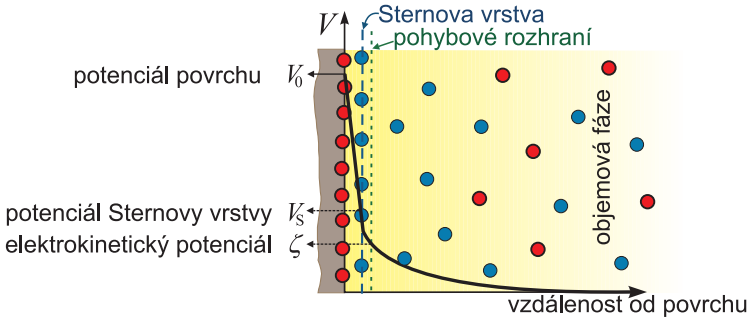
Povrchy tuhých látek nebo kapalin mohou získat elektrický náboj např. ionizací povrchových vrstev (disociací kyselých skupin vzniká záporně nabitý povrch, odtržením OH^- povrch nabitý kladně), u krystalů málo rozpustných solí přednostním rozpouštěním některého z iontů mřížky nebo přednostní adsorpcí jednoho druhu iontů, popř. může náboj vzniknout také při rozštěpení krystalu. Tento povrchový náboj pak v polárním prostředí ovlivňuje uspořádání okolních iontů.

10.3.0.5 *Elektrická dvojvrstva*

Nabitým povrchem jsou přitahovány ionty opačného znaménka (tzv. protiionty), zatímco souhlasně nabité ionty (tzv. koionty) jsou od povrchu odpuzovány. Vzniká tak útvar složený ze dvou opačně nabitých vrstev, připomínající kondenzátor, tzv. elektrická dvojvrstva. O struktuře elektrické dvojvrstvy byla vytvořena řada představ, jejichž věrohodnost byla posuzována podle toho, jak dalece jsou vztahy a kvalitativní závěry vyplývající z modelové představy ve shodě s experimentálními fakty. Nejblíže skutečnosti je Sternův model (obr. 10.23). Vnitřní vrstva je buď součástí tuhé fáze, nebo tvoří na povrchu adsorbovanou vrstvu o tloušťce jednoho iontu a lze ji považovat za plochu, která nese elektrický náboj. K vnitřní vrstvě je adsorpčními silami vázána těsně přiléhající plošná, tzv. Sternova vrstva, tvořená protiionty, vázanými převážně adsorpčními silami (adsorpční síly mají oproti elektrostatickým podstatně kratší dosah) o plošné hustotě náboje menší než plošný náboj prvé vrstvy. Zbytek náboje vnitřní vrstvy je neutralizován ionty, které jsou vázány elektrostatickými silami a tvoří tzv. difuzní vrstvu. Potenciál povrchu V_0 (rozdíl elektrických potenciálů mezi nabitým povrchem a objemovou fází roztoku, jejíž potenciál je podle konvence roven nule) klesá nejprve prudce na hodnotu potenciálu Sternovy vrstvy V_S a pak pozvolna k nule.

Při velkých zředěních stoupá význam difuzní části dvojvrstvy. Stav této difuzní vrstvy je dán rovnováhou mezi elektrostatickými silami a tepelným pohybem iontů. Koncentrace iontů v této vrstvě plynule klesá se vzdáleností od nabitého povrchu. Je to představa analogická Debyeově-Hückelově představě o iontové atmosféře, která vzniká v okolí každého iontu.

S rostoucí koncentrací elektrolytu v objemové fázi přecházejí ionty z difuzní do adsorpční části vnější vrstvy, až při vysoké koncentraci je náboj vnitřní vrstvy úplně neutralizován nábojem Sternovy vrstvy. Účinnost iontů (hlavně protiiontů) při stlačování dvojvrstvy je dána jak mocenstvím iontů tak jejich adsorptivitou – schopností vytvářet na nabitém povrchu adsorpční vrstvu.



Obr. 10.23: Rozložení iontů a průběh potenciálu v elektrické dvojvrstvě

10.3.0.6 *Elektrokinetické jevy*

Pro studium elektrických vlastností fázového rozhraní mají velký význam tzv. **elektrokinetické jevy**: elektroforéza, sedimentační potenciál, elektroosmóza a proudový potenciál, jejichž měření je popsáno v odd. 10.4. Při relativním pohybu fáze s elektrickou dvojvrstvou vůči roztoku se elektrická dvojvrstva ocitá v oblasti rychlostního gradientu a rozdělí na dvě části s nábojem opačného znaménka a stejné absolutní velikosti: jedna část (Sternova vrstva spolu s některými ionty, které patří k difuzní části vnější vrstvy) ulpívá na tuhé látce; zbytek náleží ke kapalině. Rozhraní, v němž se dvojvrstva rozdělí, se označuje jako **pohybové rozhraní**. Potenciál v tomto místě se nazývá **elektrokinetický potenciál** nebo také **potenciál zeta** a označuje se symbolem ζ. Znaménko ζ-potenciálu je opačné než znaménko iontů vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy. Nebývá vyšší než 0,1 V a je značně ovlivňován přídavkem elektrolytů, a to i v malých koncentracích.

Elektroforéza je pohyb částic s elektrickou dvojvrstvou vlivem elektrického pole.

Elektroforetickými metodami je možno nanášet různé povlaky na povrch elektrod. Tato metoda je ekonomicky výhodnější než elektrolýza a umožňuje nanášet povlaky složitějších směsí i vylučování v nevodných prostředích (např. tam, kde je elektrolýza neproveditelná v důsledku nasycení materiálu elektrody vodíkem vylučovaným při elektrolýze). Elektroforéza je často využívána v lékařství i ve výzkumu (analýza a dělení směsí bílkovin, charakterizace povrchů organizmů jako bakterie, viry apod.).

Elektroosmóza je pohyb kapaliny v kapilárách (porézních hmotách), jejichž stěny jsou pokryty elektrickou dvojvrstvou, vyvolaný rozdílem elektrických potenciálů mezi oběma konci kapilár.

Elektroosmóza se využívá nejen ke studiu elektrických vlastností fázového rozhraní, ale i v technickém měřítku k odvodňování různých porézních a práškovitých hmot (např. kaolinu) a k vysušování vlhkého zdiva.

Sedimentační (Dornův) potenciál je elektrický potenciál, který vzniká při jednosměrném pohybu částic s elektrickou dvojvrstvou v disperzním prostředí, vyvolaném mechanickou silou, např. při sedimentaci nabitých částic v gravitačním nebo odstředivém poli. Je to jev inverzní k elektroforéze.

Při sedimentaci aerosolových částic, např. kapek nebo deště nebo při vertikálním pohybu mraků, mohou vznikat elektrická pole s potenciálovým spádem až 30 kV/m.

Proudový potenciál neboli potenciál proudění je potenciální rozdíl, který se ustaví mezi konci porézní přepážky (kapiláry nebo soustavy kapilár), jestliže přepážkou protéká působením tlaku zředěný roztok elektrolytu. Vznik proudového potenciálu je jev inverzní k elektroosmóze.

Proudový potenciál vzniká např. při protékání přírodních vod zemskou kůrou nebo u větších vodopádů. Jeho měření slouží geofyzikům při průzkumu surovinových zdrojů. V medicíně se s ním setkáváme při proudění krve v kapilárách organizmů; podmiňuje vznik jednoho z píků elektrokardiogramu. Proudový potenciál vzniká také v průběhu transportu kapalin (při plnění zásobníků, cisteren apod.). Vzhledem k malé konduktivitě uhlovodíků (u benzinu $10^{-12}\,\mathrm{S\,m^{-1}}$) mohou být hodnoty proudového potenciálu v těchto případech značné, čerpací zařízení je proto nutno uzemnit.

10.4 Měření některých fyzikálně-chemických charakteristik fázového rozhraní

10.4.1 Měření povrchového a mezifázového napětí

Mezi nejpoužívanější metody pro stanovení povrchového a mezifázového napětí kapalina–kapalina patří metoda kapilární elevace, metoda vážení, popř. měření objemu kapek, metoda odtrhávání prstence, maximálního přetlaku v bublině, metody založené na sledování tvaru kapek a bublin

10.4.1.1 Metoda kapilární elevace

je založena na měření výšky vzestupu smáčející kapaliny (str. 460) ve vertikální kapiláře. Při měření se používá kapiláry z materiálu (obvykle sklo) dokonale smáčeného měřenou kapalinou (tj. úhel smáčení je nulový). Povrchové napětí je pak dáno vztahem (10.32) ve tvaru

$$\gamma = \frac{1}{2}\, h\rho R g \tag{10.60}$$

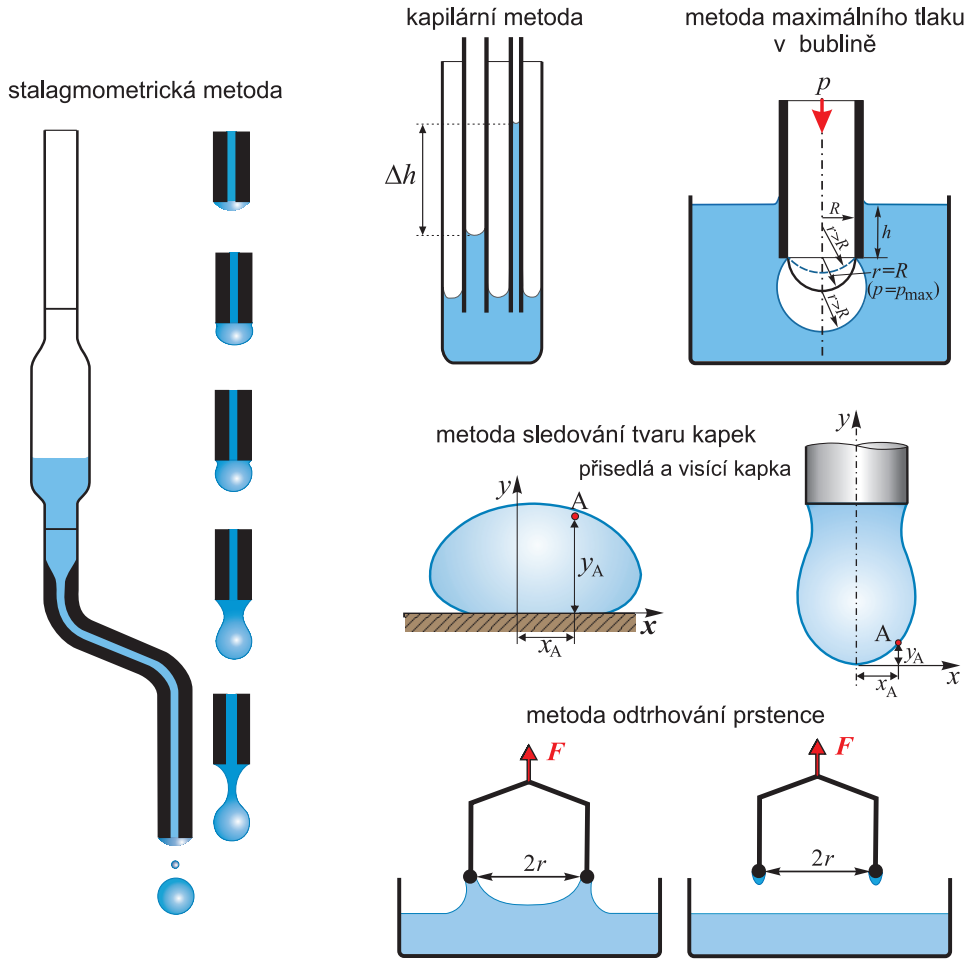
Výška h má být měřena od roviny, v níž je Laplaceův tlak nulový. Prakticky bývá h měřena relativně k povrchu kapaliny v širší trubici nebo nádobě, v nichž však rovněž může docházet ke kapilární elevaci (např. v trubce o průměru 3 cm vystoupí voda do výšky 0,04 mm). Tento problém řeší použití dvou kapilár různé světlosti (obr. 10.24).

10.4.1.2 Stalagmometrická metoda – vážení kapky nebo měření objemu kapky

Při stanovení povrchového napětí je určována střední hmotnost kapky, která se odtrhává působením tíže od rovinného povrchu zabroušeného ústí silnostěnné kapiláry o vnějším poloměru R. Tíže kapky ($m\,g$) je kompenzována silami povrchového napětí γ

$$mg\Phi = 2\pi R\gamma \tag{10.61}$$

kde Φ je korekce související s tím, že při odtržení velké kapky se vytváří ještě jedna nebo několik drobných kapiček a kromě toho určitá část kapky zůstává viset na konci kapiláry (obr. 10.24).



Obr. 10.24: Nejčastěji používané metody pro měření povrchového a mezifázového napětí

Korekční koeficient je tabelován jako funkce poloměru kapiláry a objemu kapky V. Používá se hlavně jako metoda srovnávací[13].

Při měření mezifázového napětí kapalina/kapalina se stanovuje objem kapky kapaliny, která

[13] Jako srovnávací kapalina se volí látka podobných vlastností a tedy přibližně stejného Φ.

odkápne ze zabroušeného konce kapiláry do druhé kapalné fáze. Uvnitř kapiláry musí být umístěna vždy ta kapalina, která lépe smáčí materiál kapiláry. Konec kapiláry je otočen nahoru nebo dolů podle relativních hustot obou rovnovážných kapalin (ϱ_1 a ϱ_2). Pro mezifázové napětí platí

$$\gamma = \frac{V(\varrho_1 - \varrho_2)g}{2\pi R\Phi} \tag{10.62}$$

10.4.1.3 *Du Noüyho metoda odtrhování prstence*

Vhodně uzpůsobenými analytickými váhami, váhami torzními nebo nejlépe elektrováhami je měřena síla F potřebná k odtržení tenkého platinového prstence o poloměru r, dobře smáčeného měřenou kapalinou ($\theta = 0°$), od fázového rozhraní. Pro povrchové (mezifázové) napětí platí

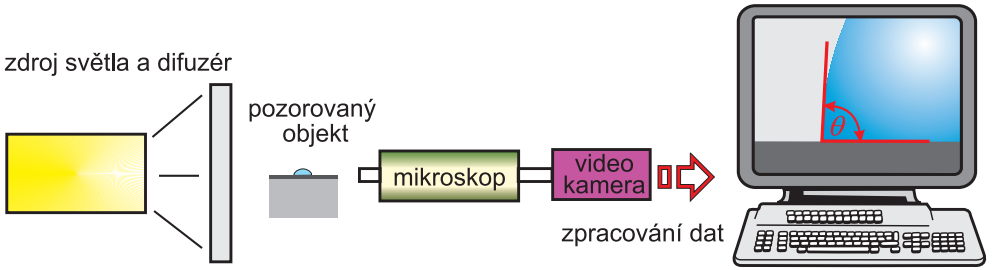
$$\gamma = \frac{F}{4\pi r}\,\phi \tag{10.63}$$

kde ϕ je korekce na kapalinu, která ulpí na prstenci při odtržení od hladiny. Tento koeficient, uváděný ve speciálních tabulkách, je závislý na geometrii prstence. Odtrhávací metody jsou rychlé, dobře použitelné k měření jak povrchového, tak mezifázového napětí kapalina–kapalina. Častěji než k absolutním měřením se používají jako metody srovnávací. U komerčních přístrojů je výstupem měření přímo hodnota povrchového napětí a korekční faktor pro prstenec je uváděn výrobcem jako funkce naměřeného údaje o povrchovém (mezifázovém) napětí a hustoty kapaliny (rozdílu hustot obou kapalin).

10.4.1.4 *Metoda maximálního přetlaku v bublině*

Do studované kapaliny je kapilárou uváděn inertní plyn pod postupně se zvyšujícím přetlakem p. Na zabroušeném konci kapiláry, ponořeném pod hladinu do hloubky h, se vytváří bublina plynu o poloměru r. Přetlak v bublině je roven součtu hydrostatického tlaku a tlaku potřebného k překonání povrchového napětí. S růstem bubliny se z počátku zmenšuje poloměr jejího zakřivení. V okamžiku, kdy bublina dosáhne polokulovitého tvaru, je r minimální a je rovno poloměru kapiláry R. Tlak v bublině v tomto okamžiku dosahuje maximální hodnoty

$$p = h\varrho g + \frac{2\gamma}{R} \tag{10.64}$$



Obr. 10.25: Metoda analýzy profilu kapky pro měření povrchového napětí a úhlu smáčení

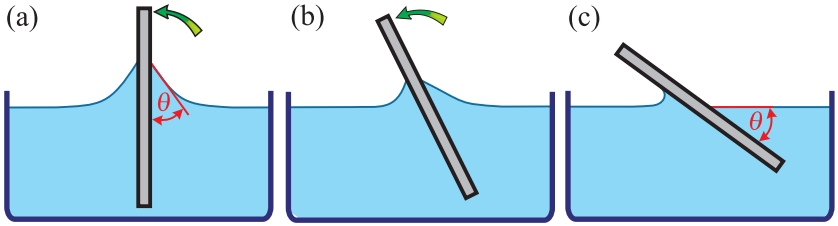
kde ϱ hustota kapaliny a g tíhové zrychlení. Při dalším, i nepatrném, zvýšení tlaku se objem bubliny zvětšuje, její poloměr roste, bublina ztrácí stabilitu a odtrhne se. Tato metoda se často se používá jako srovnávací. Je nezávislá na úhlu smáčení.

10.4.1.5 *Analýza profilu kapky*

Tato metoda je založena na porovnávání skutečného tvar profilu kapky s teoretickým tvarem daným Laplaceovou-Youngovou rovnicí (10.18) pro obecný tvar kapky,

$$\Delta p = \gamma \cdot \left[\frac{1}{R_1(x,y,z)} + \frac{1}{R_2(x,y,z)} \right] \tag{10.65}$$

kde kapilární tlak Δp i hlavní poloměry křivosti R_1 a R_2 jsou funkcemi polohy bodu povrchu kapky v prostoru. Původně byly z fotografie nebo obrazu přisedlé nebo visící kapky (obr. 10.24) v mikroskopu odečítány charakteristické geometrické parametry (x_A, y_A) a porovnávány s tabelovanými hodnotami těchto parametrů; tento postup je velice pracný. Výrazné zlepšení představuje použití počítačů. Obraz kapky je přes mikroskop snímán videokamerou, digitalizován a zpracováván vhodným počítačovým programem (obr. 10.25). Technika analýzy profilu kapky za použití počítače byla úspěšně použita u různých druhů systémů. Může poskytnout jako výstup jak hodnoty úhlu smáčení, tak povrchové, popř. mezifázové napětí i plochu povrchu kapky, poloměr křivosti nebo poloměr obvodu smáčení. Metoda je absolutní, skutečně statická. K měření jsou zapotřebí pouze malá množství měřených látek a postup lze použít i za experimentálně obtížných podmínek (za zvýšených tlaků a teplot) nebo pro měření reaktivních materiálů. Umožňuje stanovení velmi nízkých i velmi vysokých hodnot mezifázových



Obr. 10.26: Měření úhlu smáčení na nakláněné destičce

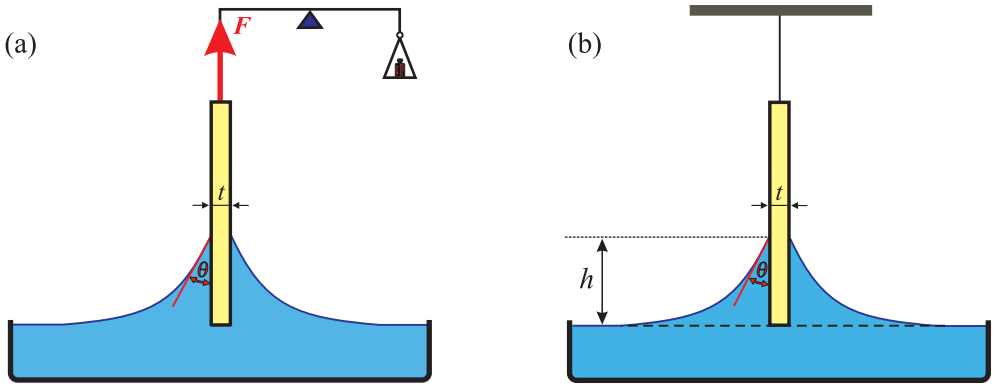
napětí (např. mezi rtutí a vodnými roztoky). Měření mohou být prováděna v rychlém sledu, bez zásahu do systému, takže lze sledovat změnu mezifázového napětí systému s časem. Metoda je tedy vhodná pro studium systémů, které obsahují povrchově aktivní látky.

10.4.2 *Měření úhlu smáčení*

Úhel smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka––kapalina–plyn. Může být stanoven přímým goniometrickým měřením nebo nepřímými, tenziometrickými metodami.

10.4.2.1 *Přímé metody*

K historicky nejstarším a nejjednodušším metodám patří *měření úhlu smáčení na naklánějící se destičce*. Destička ze zkoumaného materiálu je vnořena do kapaliny (obr. 10.26a) a poté nakláněna tak dlouho, až je povrch kapaliny na jedné straně destičky rovný až k čáře styku mezi deskou a kapalinou (obr. 10.26c). V tomto okamžiku svírá hladina kapaliny s rovinou destičky právě úhel θ. Jinou přímou metodou je *měření úhlu smáčení na přisedlé kapce kapaliny* umístěné na rovinném povrchu tuhé látky (kapka), nebo *na bublině přilínající k tuhé látce ponořené do kapaliny* osvětlené svazkem paprsků rovnoběžných s povrchem. Úhel θ je pak měřen buď přímo mikroskopem nebo na fotografii kapky. Při použití videokamery pro snímání obrazu kapky a počítače pro jeho digitalizaci a vyhodnocení (obr. 10.25) se přesnost zvyšuje a lze očekávat stanovení úhlu smáčení s přesností okolo 1°.



Obr. 10.27: Nepřímé měření úhlu smáčení (a) vyvažováním destičky, (b) elevací na destičce

10.4.2.2 *Nepřímé metody*

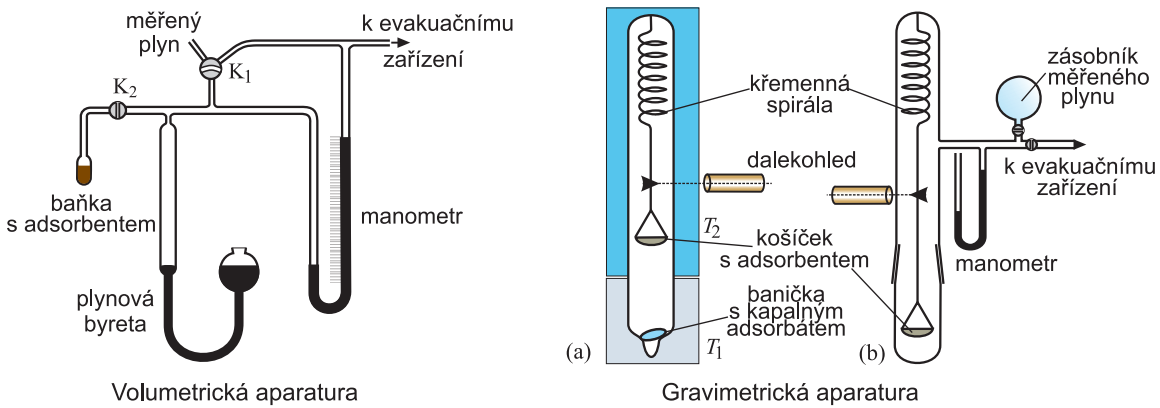
Při nepřímých metodách je úhel smáčení vyhodnocován ze síly F, potřebné k vyvážení tenké destičky (obr. 10.27a) nebo z výšky h, do níž vzlíná kapalina na vertikální destičce vnořené do kapaliny (viz obr. 10.27b).

10.4.3 *Měření adsorpce plynů na pevných látkách*

Experimentální stanovení adsorpce z plynné fáze na pevných adsorbentech je poměrně náročné. Nejčastěji se měří adsorbované množství v závislosti na rovnovážném tlaku plynu při konstantní teplotě, někdy změna adsorbovaného množství s teplotou při konstantním rovnovážném tlaku plynu. Před měřením je nutné zbavit povrch adsorbentu všech nečistot a odstranit naadsorbované plyny (evakuací za vyšších teplot; v případě, že se jedná o chemisorpci, je třeba často velmi vysokých teplot). Adsorbované množství lze stanovit ze změn tlaku plynu v určitém objemu (volumetrické metody) nebo ze změny váhy adsorbentu (gravimetrické metody).

10.4.3.1 *Volumetrické měření adsorpce z plynné fáze*

je založeno na měření úbytku objemu plynu, způsobeného adsorpcí. Hlavními částmi volumetrické aparatury (obr. 10.28a)jsou: baňka s adsorbentem, evakuační zařízení, manometr a



Obr. 10.28: Schéma uspořádání při měření adsorpce plynů na pevných látkách

kalibrovaný zásobník plynu. Aparatura je termostatovaná. Na začátku pokusu se celá aparatura evakuuje. Baňka s adsorbentem se uzavře; do aparatury se napustí měřený plyn, na manometru se odečte počáteční tlak a v plynoměrné byretě počáteční objem plynu. Otevřením spojovacího kohoutu K_2 se plyn vpustí do baňky s adsorbentem. Po ustavení rovnováhy se opět změří tlak plynu v aparatuře. Pokles tlaku je způsoben nejen adsorpcí, ale také tím, že plyn vyplnil volný prostor v evakuované baňce. Velikost tohoto volného prostoru, který zahrnuje i objem pórů adsorbentu, se zjistí kalibrací aparatury s plynem, o kterém se předpokládá, že se za daných podmínek prakticky neadsorbuje (např. He). O přesnosti adsorpčních měření rozhoduje přesnost měření tlaku a dále přesnost určení volného objemu.

10.4.3.2 *Gravimetrické měření adsorpce z plynné fáze*

Dva příklady možného uspořádání ukazuje obr. 10.28b. Ve skleněné trubici je na křemenné spirále zavěšen lehký košíček s adsorbentem, na dně trubice je umístěna tenkostěnná banička s kapalným adsorbátem (tato část je temperována na teplotu T_1); po evakuování a zatavení trubice se banička se rozbije magnetickým zařízením, adsorbát se částečně vypaří a tlak v trubici je dán tlakem nasycené páry při teplotě T_1 (není tedy nutno přímo měřit rovnovážný tlak). Horní část aparatury (kde je umístěn adsorbent) je temperována na poněkud vyšší teplotu T_2, aby zde nedocházelo ke kondenzaci páry. Jiná možnost je připojit trubici k zásobníku plynu,

evakuačnímu zařízení a manometru (podobně jako u volumetrické aparatury). Z protažení kalibrovaného vlákna se určí váha adsorbovaného plynu (ve většině případů je třeba uvažovat korekci na vztlak). Výhodou gravimetrických metod je to, že adsorbované množství je měřeno přímo, neuplatňuje se adsorpce plynu v jiných částech aparatury a velikost aparatury nemá, na rozdíl od volumetrických metod, vliv na přesnost měření. Metoda umožňuje přímý automatický zápis závislosti adsorbovaného množství na tlaku, teplotě popř. na čase. Měření je možno v téže aparatuře provádět v širokém rozmezí tlaků.

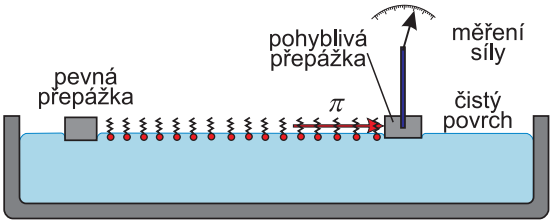
10.4.4 *Adsorpce z kapalné fáze na pevných látkách*

Experimentální provedení, na rozdíl od měření adsorpce z plynné fáze, je poměrně jednoduché. Je založeno na tom, že se stanovuje koncentrace látky v roztoku před jeho uvedením do styku s adsorbentem a pak po ustavení adsorpční rovnováhy. Odvážené množství čistého adsorbentu je ponořeno do odváženého množství roztoku o známém složení. Celý systém je uzavřen v nádobce, popř. zataven do ampule a protřepáván za konstantní teploty po určitou dobu potřebnou k ustavení rovnováhy. Tato doba je pro různé systémy velice různá a je proto nutno ji zjišťovat experimentálně. Po dosažení rovnováhy je třeba oddělit adsorbent od roztoku – většinou postačí sedimentace; je-li adsorbent příliš jemně práškovitý, musíme použít centrifugy. Oddělení je nutné provést při teplotě měření. Roztok je pak analyzován vhodnou metodou. Používají se jak klasické metody (titrační, srážecí aj.) tak speciální analytické metody jako měření vodivosti roztoků, potenciometrie, spektrofotometrie nebo měření změn indexu lomu.

10.4.5 *Měření povrchového tlaku*

U vrstev vytvořených adsorpcí na rozhraní roztok–plynná fáze (viz str. 470) se povrchový tlak stanovuje jako rozdíl povrchových napětí čistého rozpouštědla a roztoku, zjištěných některou z metod pro měření povrchového napětí.

U povrchových filmů nerozpustných látek (odd. 10.2.3) se povrchový tlak může měřit pomocí dobrých analytických, elektronických nebo torzních vah jako síla, kterou film působí při svém rozprostírání na jednotku délky lehké přepážky, položené na hladinu (obr. 10.29). Jinou možností je měření povrchového napětí pomocí vyvažování dvou destiček (obr. 10.27a) v podobném uspořádání, jaké schematicky ukazuje obr. 10.29. Jedna destička je umístěna v oblasti



Obr. 10.29: Schéma zařízení pro měření povrchového tlaku

pokryté filmem, druhá na druhé straně přepážky v oblasti s volným povrchem. Výsledkem je přímo rozdíl povrchových napětí v obou oblastech, tedy povrchový tlak.

Při všech měřeních je třeba dodržovat přísná opatření proti znečištění (i otisky prstů obsahují dostatečné množství povrchově aktivních látek na to, aby se vytvořila měřitelná monovrstva).

Při studiu adsorpce na pevných adsorbentech je nejdostupnější přímé měření adsorpce, které poskytne závislost adsorpce na rovnovážném tlaku. Povrchový tlak se získá integrací Gibbsovy adsorpční izotermy:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = -\int_{\gamma_0}^{\gamma} \mathrm{d}\gamma = \int_{\mu_\mathrm{o}}^{\mu} \Gamma \, \mathrm{d}\mu = \frac{\boldsymbol{R}\,T}{\mathcal{A}_\mathrm{sp}} \int_0^p \frac{a(p)}{p} \, \mathrm{d}p \tag{10.66}$$

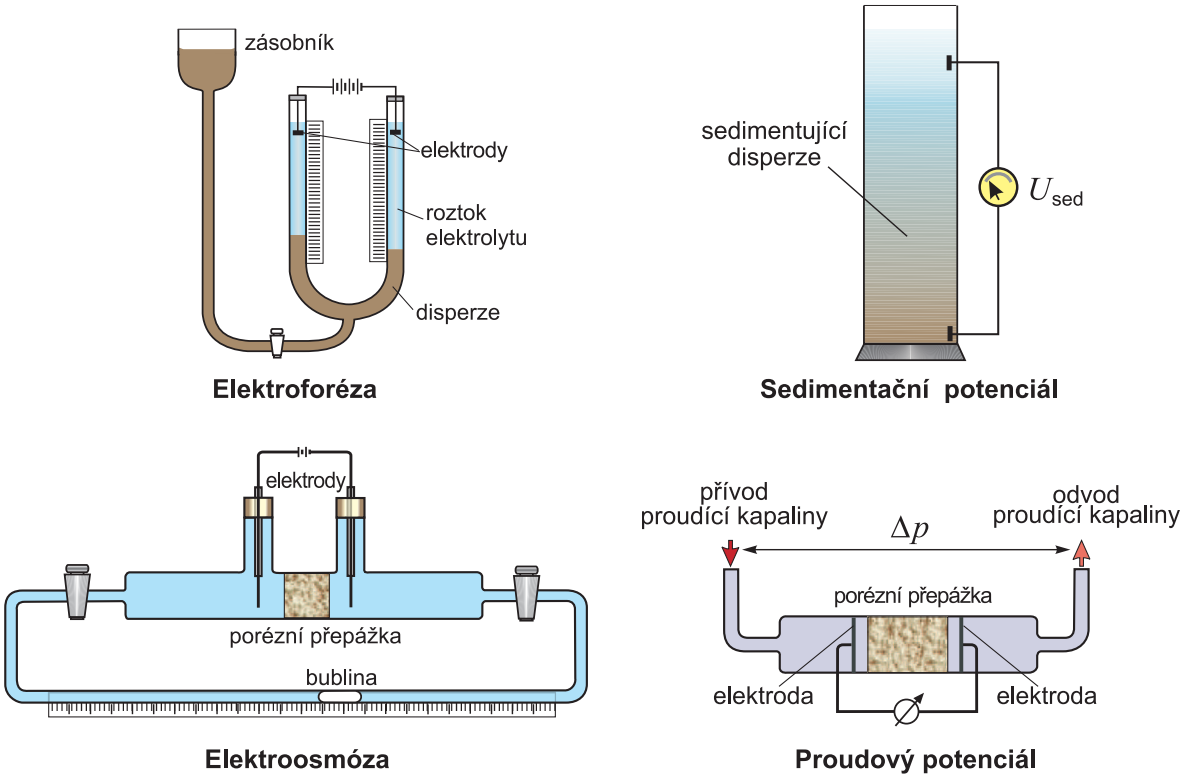
kde $a(p)$ je závislost adsorbovaného množství ($a = \Gamma \mathcal{A}_\mathrm{sp}$) na rovnovážném tlaku p, která může být vyjádřena některou z adsorpčních izoterem.

10.4.6 *Měření elektrokinetických jevů*

Z elektrokinetických jevů (viz str. 498) má největší praktické využití elektroforéza; méně často jsou studovány elektroosmóza a proudový potenciál, zatímco sedimentační potenciál se vzhledem k experimentálním potížím měří velice zřídka.

10.4.6.1 *Elektroforéza*

Pro měření elektroforézy, tj. sledování rychlosti pohybu nabitých koloidních částic ve stejnosměrném elektrickém poli, byla vypracována řada metod. U disperzí s dostatečně velkými částicemi mohou být částice přímo pozorovány v mikroskopu nebo ultramikroskopu, přičemž se



Obr. 10.30: Měření elektrokinetických jevů

měří čas, který potřebuje zvolená částice k migraci na určitou vzdálenost. Tuto metodu lze použít i u roztoků vysokomolekulárních látek, jejichž jednotlivé molekuly nejsou ultramikroskopem viditelné (do roztoku se přimísí drobounké částečky křemene nebo uhlí, které adsorbují makromolekuly; jejich pohyblivost je stejná jako u volných makromolekul). Při aplikaci metody pohyblivého rozhraní se měří rychlost pohybu rozhraní mezi disperzí a vhodným roztokem (často čistým disperzním prostředím), který musí být průzračný nebo bezbarvý. Navíc má mít stejnou nebo o málo větší elektrickou vodivost než zkoumaný disperzní systém a nesmí ovlivňovat zeta-potenciál disperzních částic (obr. 10.30).

Zónová elektroforéza se provádí na filtračním papíru nebo na gelovém podkladu, zvlhčeném

tlumivým roztokem o vhodném pH, na který se nanese kapka zkoumané disperze. Po připojení zdroje stejnosměrného napětí se po podkladu začnou pohybovat jednotlivé složky. Vzhledem k tomu, že mají různé elektroforetické pohyblivosti, vytvoří tolik zón, kolik je složek v systému. Jednotlivé zóny lze rozdělit a složky vyextrahovat. Používá se hlavně jako analytická metoda, v menší míře i pro preparativní účely. Hodí se i pro vysokomolekulární látky (pro separaci bílkovin). Použití gelu jako podkladu dovoluje ostřejší separaci.

Elektroforézu je možno měřit také v Hittorfově přístroji, běžně užívaném pro stanovení převodových čísel (odd. 9.2.8). Disperzí umístěnou v přístroji, rozděleném na tři prostory, je po určitou dobu veden stejnosměrný proud. V katodovém, středním a anodovém prostoru se pak stanoví množství disperzních částic (ve středním prostoru se koncentrace částic nemění, slouží proto jako referenční hodnota).

10.4.6.2 *Elektroosmóza*

může být sledována v zařízení schematicky znázorněném na obr. 10.30. Měří se rychlost pohybu bubliny ve vodorovné kapiláře, která odpovídá lineární rychlosti průtoku kapaliny přepážkou, umístěnou mezi elektrodami. Přepážka je tvořena porézní nebo práškovitou hmotou. Aby nebyl průběh měření rušen produkty elektrolýzy (zejména vývinem plynů na elektrodách), používá se nepolarizovatelných elektrod (odd. 8.7.1).

10.4.6.3 *Proudový potenciál*

vznikající např. protlačováním kapaliny kapilárou, se zjišťuje v přístroji s podobným uspořádáním jako při měření elektroosmózy (obr. 10.30). Potenciálový rozdíl se měří mezi elektrodami umístěnými na koncích porézní přepážky.

10.4.6.4 *Sedimentační potenciál*

který vzniká při pohybu nabitých částic v silovém poli, může být zjištěn jako rozdíl potenciálů dvou elektrod, umístěných v různých výškách v sedimentující disperzi, jak schematicky ukazuje obr. 10.30.

Kapitola 11

Disperzní systémy

11.1 *Rozdělení disperzních soustav*

Disperzní systémy obsahují alespoň dvě fáze nebo dvě složky, přičemž jeden druh je rozptýlen ve druhém ve formě více nebo méně jemných částic. Rozptýlený druh se nazývá **disperzní podíl**, druh, jehož spojitost zůstala zachována je **disperzní prostředí**. Existuje mnoho typů disperzních soustav, které jsou pro snadnější orientaci klasifikovány podle různých hledisek:

- podle **počtu fází**:
  - *homogenní* (např. roztoky)
  - *heterogenní* (viz odd. 11.5.3, které jsou podle skupenství disperzního prostředí a podílu rozdělovány na systémy
    - s plynným prostředím (aerosoly)
    - s kapalným prostředím (lyosoly, emulze, pěny)
    - s tuhým prostředím (tuhé soly, tuhé emulze, tuhé pěny)
- podle **velikosti částic**:
  - *hrubě disperzní* (lineární rozměr $d > 1\,\mu\mathrm{m}$)
  - *koloidně disperzní* ($1\,\mathrm{nm} < d < 1\,\mu\mathrm{m}$), kam patří heterogenní koloidní disperze, micelární koloidy a koloidní roztoky
  - *analyticky disperzní* ($d < 1\,\mathrm{nm}$) – pravé (analytické či molekulární) roztoky
- podle **tvaru částic**:
  - *globulárně* disperzní (izometrické částice)
  - *laminárně* disperzní (anizometrické částice, jeden rozměr je řádově menší)
  - *fibrilárně* disperzní (anizometrické částice, jeden rozměr je řádově větší)
- podle **interakcí mezi disperzním prostředím a disperzními částicemi**:
  - *lyofilní* – výrazná afinita mezi částicemi a prostředím
  - *lyofobní* – velmi nízká afinita mezi částicemi a prostředím
- podle **interakcí mezi disperzními částicemi**:
  - *volné* (soly, koloidní roztoky) – viz odd. 11.5.3
  - *vázané* (gely, koncentrované suspenze, pasty ...) – viz odd. 11.8
- podle **počtu molekul v disperzní částici**:
  - *monomolekulární* (analytické disperze a roztoky makromolekul)
  - *polymolekulární* (lyosoly, micelární koloidy, hrubé disperze)

- podle **rozdělení velikosti částic**:
  - *monodisperzní* s částicemi o jedné velikosti
  - *paucidisperzní* s částicemi několika různých velikosti
  - *polydisperzní* s částicemi mnoha různých velikostí

Velikost částice bývá udávána nejčastěji význačným lineárním rozměrem, hmotností, méně často objemem, plochou povrchu apod. Často je používána i veličina nazývaná **stupeň disperzity** – poměr povrchu částic k jejich objemu – která je úměrná reciproké hodnotě lineárního rozměru (někdy s ní bývá ztotožňována).

Údaje o lineárním rozměru částic jsou však jednoznačné pouze u disperzních systémů s *izometrickými* částicemi. Tuhé částice, které nejsou sice kulovité, ale jsou značně symetrické, bývají často aproximovány koulí. Termín „průměr částice“ pak označuje střední hodnotu lineárního rozměru. Mnohé lineární makromolekuly mají dostatečnou flexibilitu, takže vlivem termálních srážek mohou zaujmout tvar podobný klubku, které je většinou spíše symetrické; takový útvar je pak charakterizován poloměrem klubka. Jsou-li částice disperze *asymetrické*, je nutno udat dva až tři rozměry.

Údaj o velikosti částic může být dále jednoznačný jen u *monodisperzních* soustav, tj. takových, jejichž disperzní částice jsou stejně velké. Monodisperzní systémy se vyskytují poměrně vzácně (např. polymerizací za přísně řízených podmínek je možno připravit monodisperzní latexy, které jsou používány jako standardy pro kalibraci při optických měřeních). Disperzní systémy většinou obsahují částice různých velikostí – jsou *polydisperzní*. Takové systémy je třeba charakterizovat buď vhodnou **střední hodnotou** nebo lépe **rozdělovací funkcí velikosti částic**.

Rozdělovací funkce velikosti částic udává, jak jsou v systému zastoupeny částice různých velikostí. Nejčastěji se používá rozdělovacích funkcí podle rozměrů částic nebo podle jejich hmotnosti.

11.1.1 *Rozdělovací funkce*

Jako při každém statistickém zpracování si rozdělíme částice disperzního podílu na skupiny částic přibližně stejné velikosti, které nazýváme frakce. Zastoupení jednotlivých frakcí vyjadřujeme pomocí *diferenciálních* nebo *integrálních* rozdělovacích funkcí.

Diferenciální rozdělovací funkce $F(r)$ je definována zcela obdobně jako např. rozdělovací funkce rychlostí molekul v kinetické teorii plynů:

$$F(r) = \frac{1}{m}\frac{\mathrm{d}m(r)}{\mathrm{d}r} \tag{11.1}$$

Součin $F(r)\,\mathrm{d}r$ tedy představuje hmotnost frakce částic s poloměrem mezi r a $(r + \mathrm{d}r)$, jež je obsažena v jednotkové hmotnosti disperzního podílu. Hmotnost všech dispergovaných částic bude tedy dána integrálem funkce $F(r)$ pro všechna kladná r, který je, vzhledem k tomu, že $F(r)$ je vztažena na jednotkovou hmotnost disperzního podílu, roven jedné:

$$\int_0^\infty F(r)\,\mathrm{d}r = 1 \tag{11.2}$$

Je-li disperzní podíl tvořen velkým počtem frakcí, je rozdělovací funkce $F(r)$ spojitá. Jejím grafickým zobrazením je **distribuční křivka** (obr. 11.1c). Plocha pod distribuční křivkou je rovna jedné. Pro ideální monodisperzní systém (obr. 11.1a) je distribuční křivka představována přímkou nekonečné výšky ($\mathrm{d}r \to 0$). Je-li systém tvořen jen několika frakcemi (paucidisperzní systém), je distribuční křivka nespojitá a vyskytuje se na ní tolik maxim, kolik je frakcí (obr. 11.1b). Výška maxima je mírou množství příslušné frakce.

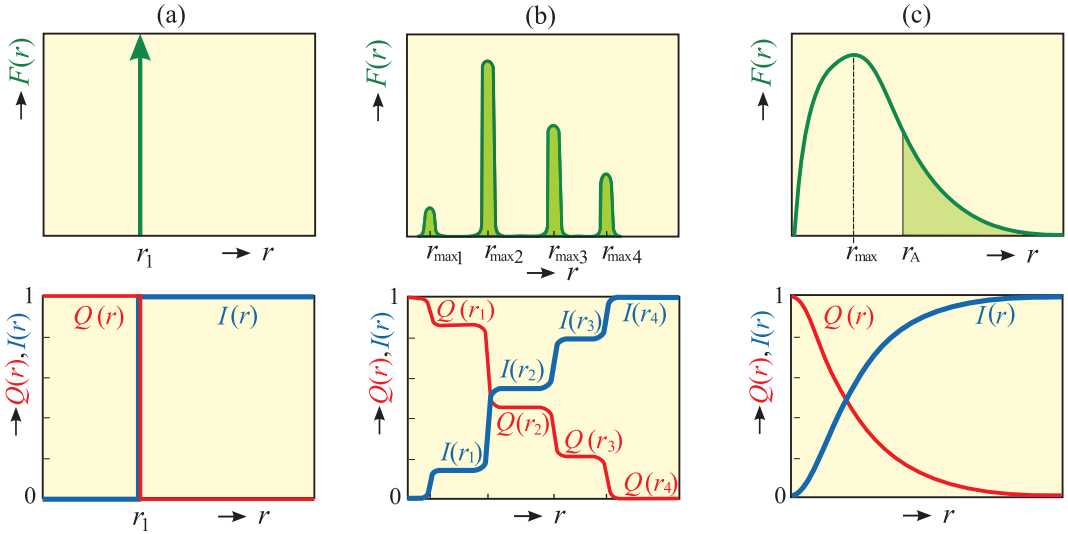
Integrální rozdělovací funkce $I(r)$ je definována jako hmotnost všech frakcí přítomných v jednotce hmotnosti disperzního podílu, jejichž částice mají poloměr menší nebo stejný než určitá zvolená hodnota . V koloidní chemii se často používá také **doplňkové integrální rozdělovací funkce** $Q(r)$ – hmotnost všech frakcí přítomných v jednotce hmotnosti disperzního podílu, jejichž částice mají poloměr větší nebo stejný než určitá zvolená hodnota.

Mezi rozdělovacími funkcemi platí tyto vztahy

$$Q(r) = \int_r^\infty F(r)\mathrm{d}r = \int_0^\infty F(r)\mathrm{d}r - \int_0^r F(r)\mathrm{d}r = 1 - \int_0^r F(r)\mathrm{d}r = 1 - I(r) \tag{11.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}I(r)}{\mathrm{d}r} = F(r) \qquad \frac{\mathrm{d}Q(r)}{\mathrm{d}r} = -F(r) \tag{11.4}$$

Hodnotu $Q(r)$ je tedy možno zjistit grafickou integrací jako plochu vymezenou hodnotou r_A a pravou částí křivky (obr. 11.1c, zelená plocha). Ve spodní části obr. obr. 11.1 jsou ukázány průběhy integrální a doplňkové integrální funkce pro monodisperzní systém (a), pro systém o čtyřech frakcích (b) a pro polydisperzní systém (c).



Obr. 11.1: Průběhy diferenciálních (nahoře) a integrálních a doplňkových integrálních (dole) funkcí pro monodisperzní systém (a), pro systém o čtyřech frakcích (b) a pro polydisperzní systém (c)

Velikost a tvar částic ovlivňují významným způsobem vlastnosti disperzních systémů jako tepelný pohyb částic a z něho odvozené jevy jako difuzivita a osmotický tlak, sedimentace, viskozita nebo rozptyl světla.

11.2 *Kinetické vlastnosti disperzních soustav*

Kinetické vlastnosti disperzních soustav jsou dány tepelným pohybem disperzních částic. Intenzitu tepelného pohybu určuje kromě teploty také tvar a velikost částic. To umožňuje využít měření kinetických vlastností disperzních soustav ke stanovení velikosti jejich disperzních částic. Částice disperzního podílu se chovají stejným způsobem jako molekuly disperzního prostředí: vykonávají chaotický termický pohyb, mění srážkami svůj směr i směr pohybu molekul, s nimiž se srážejí (mezi tepelným pohybem koloidních částic a molekul v pravém roztoku není zásadní rozdíl). Kinetická teorie ideálního plynu, zobecněná i na disperzní soustavy, považuje za tzv. **fyzikální molekulu** každou částici schopnou tepelného pohybu. Nerozlišuje mezi molekulami v chemickém slova smyslu (pravé roztoky, lyofilní koloidy) a částicemi, které jsou agregáty chemických molekul (lyofobní koloidy, suspenze). Počet nárazů z různých stran nebývá stejný; částice se pohybuje různými směry po velmi složité dráze. S rostoucí velikostí a hmotností částice se zvyšuje pravděpodobnost kompenzace nárazů. Proto větší částice (efektivního průměru kolem $4\,\mu$m) vykonávají spíše pouze vibrace kolem nějakého centra. Částice většího průměru než $4\,\mu$m již tepelný pohyb prakticky nevykonávají. Malé částice kromě translačního pohybu vykonávají i rotační pohyb.

11.2.1 *Difuze v koloidních soustavách*

V důsledku translačního pohybu částic dochází v soustavách s koncentračním gradientem k samovolnému vyrovnávání koncentrací difuzí, která je popisována Fickovými zákony (viz kap. 9).

Jedním ze základních vztahů koloidní chemie je Einsteinova rovnice (9.5), z níž plyne, že hodnota difuzního koeficientu stoupá s teplotou a klesá se vzrůstající viskozitou prostředí a rostoucím poloměrem částice; *rychlost difuze v koloidně disperzních systémech je značně menší než u analytických disperzí a v hrubých disperzích je neměřitelná*. Z naměřených hodnot difuzního koeficientu je možno zjistit poloměr disperzních částic.

11.2.2 *Sedimentace*

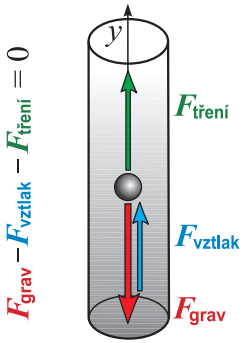
Vysoce disperzní systémy (plyny, pravé roztoky) nesedimentují. Částice dostatečně velké hmotnosti se působením gravitačního pole usazují – sedimentují a v systému se tak po určité době

ustaví rovnovážné rozdělení částic (koloidní systémy) nebo se všechny částice, jsou-li dostatečně těžké (hrubě disperzní soustavy), usadí.

Je-li rychlost sedimentace mnohem menší než rychlost difuze, probíhá měřitelně pouze difuze (viz předchozí odstavec), při $u_{\mathrm{sed}} \gg u_{\mathrm{dif}}$ dochází pouze k sedimentaci; jsou-li obě rychlosti srovnatelné, uplatňují se významně oba děje a ustavuje se sedimentační rovnováha.

11.2.2.1 *Rychlost sedimentace*

v gravitačním poli



Vlivem gravitace se částice objemu v a hustoty ϱ v disperzním prostředí hustoty ϱ_0 zpočátku pohybuje rovnoměrně zrychleně, neboť při malých rychlostech převyšuje gravitační síla, zmenšená o vztlak. Se rostoucí sedimentační rychlostí u_{sed} vzrůstá úměrně i třecí síla a v určitém okamžiku se síly vyrovnají

$$vg\varrho - vg\varrho_0 - fu_{\text{sed}} = 0$$

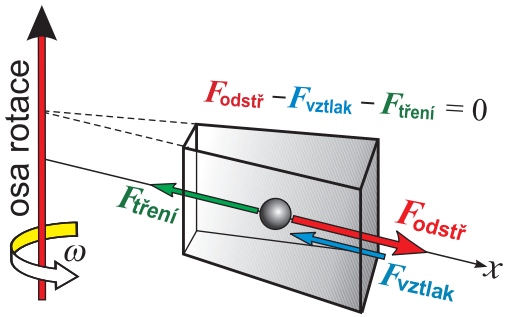
V ustáleném stavu se částice pohybuje konstantní rychlostí

$$u_{\text{sed}} = \frac{y}{\tau} = \frac{vg}{f}\left(\varrho - \varrho_0\right) = \frac{Mg}{\boldsymbol{N_A} f}\left(1 - \frac{\varrho_0}{\varrho}\right) \tag{11.5}$$

Pro časovou závislost výšky y, v níž se nachází disperzní částice, platí

$$y = \frac{vg}{f}\left(\varrho - \varrho_0\right)\tau \tag{11.6}$$

v odstředivém poli



Silové pole ultracentrifugy může být řádově až 10^6 krát větší než zemská gravitace. Proto je zde sedimentace mnohem rychlejší. V ustáleném stavu je při úhlové rychlosti otáčení ω odstředivá síla působící na disperzní částici, která se nachází ve vzdálenosti x od osy otáčení, zmenšená o vztlak, rovna síle tření

$$v\omega^2 x\varrho - v\omega^2 x\varrho_0 - fu_{sed} = 0$$

Částice, vzdalující se při odstřeďování od osy otáčení, se pohybuje proměnnou, stále vzrůstající rychlostí

$$u_{\text{sed}} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = \frac{v\omega^2 x}{f}\left(\varrho - \rho_0\right) \tag{11.7}$$

Integrací dostaneme časovou závislost vzdálenosti $x(\tau)$ disperzní částice od osy otáčení

$$\ln\frac{x(t)}{x(0)} = \frac{v\omega^2}{f}\left(\varrho - \varrho_0\right)\tau \tag{11.8}$$

Koeficient tření f může být vyjádřen z Einsteinovy rovnice (9.5), popř. pro kulovité částice ze Stokesovy rovnice jako

$$f = 6\pi\eta_0 r$$

kde η_0 je viskozita disperzního prostředí a r poloměr částice.

Experimentální data získaná měřením rychlosti sedimentace bývají často vyjadřována veličinou nezávislou na síle pole, **sedimentačním koeficientem**, který se obvykle se udává v sekundách a je definován jako rychlost sedimentace v poli o jednotkovém zrychlení

$$s = \frac{u_{\text{sed}}}{g} \qquad \text{popř.} \qquad s = \frac{u_{\text{sed}}}{\omega^2 x} = \frac{\ln(x_2/x_1)}{\omega^2\left(\tau_2 - \tau_1\right)} \tag{11.9}$$

Mezi sedimentačním koeficientem a vlastnostmi sedimentující soustavy platí

$$s = \frac{v\left(\varrho - \varrho_0\right)}{f} = \frac{MD}{\boldsymbol{R}T}\left(1 - \frac{\varrho_0}{\varrho}\right) \tag{11.10}$$

kde D je difuzní koeficient a M značí hmotnost jednoho molu disperzních částic, $M = v\varrho\boldsymbol{N_A}$.

Jestliže je rychlost sedimentace srovnatelná s rychlostí difuze, může se ustavit sedimentační rovnováha. V rovnováze se rychlost sedimentace u_{sed}, daná vztahem 11.5, popř. 11.7, rovná rychlosti difuze opačným směrem u_{dif}, a koncentrace se v dané výšce nemění s časem. Rychlost difuze je dána prvním Fickovým zákonem, (9.4).

11.2.2.2 *Sedimentační rovnováha*

v gravitačním poli

$$\begin{aligned} u_{\text{sed}} &= u_{\text{dif}} \\ \frac{vg}{f}\left(\varrho - \varrho_0\right) &= -D\,\frac{1}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{T,p} \end{aligned}$$

Rozložení koncentrací disperzních částic c jako funkce výšky

$$\ln c = \frac{Mg}{\boldsymbol{R}T}\left(1 - \frac{\varrho_0}{\varrho}\right) y + \text{konst} \tag{11.11}$$

v odstředivém poli

$$\begin{aligned} u_{\text{sed}} &= u_{\text{dif}} \\ \frac{v\omega^2 x}{f}\left(\varrho - \varrho_0\right) &= +D\,\frac{1}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{T,p} \end{aligned}$$

Před d je kladné znaménko, protože odstředivá síla působí ve směru rostoucí vzdálenosti od osy rotace, x, a koncentrační gradient je kladný, $\mathrm{d}c/\mathrm{d}x > 0$. Rozložení koncentrací disperzních částic v závislosti na vzdálenosti od osy rotace:

$$\ln c = -\frac{M\omega^2}{2\boldsymbol{R}T}\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) x^2 + \text{konst} \tag{11.12}$$

11.2.3 *Osmóza*

Již přes 200 let je známo, že jisté membrány – ať již z přírodních materiálů nebo uměle připravené – mají různou propustnost pro různé látky. Mnohé z nich např. propouštějí vodu, ale nepropouštějí větší molekuly rozpuštěné látky. Takové membrány se označují jako polopropustné (semipermeabilní). Membránou může být organický nebo anorganický polymer, kov, keramika, vrstvička pevné látky, kapaliny nebo plynu. Četné případy polopropustnosti je možno vysvětlit mechanismem založeným na jistých rozdílech v rozpustnosti. Např. bílkovinné membrány v sobě mohou rozpouštět vodu, ale ne ethanol. V jiných případech může membrána působit jako síto nebo jako svazek kapilár, jejichž vnitřní průměr je tak malý, že jimi mohou projít pouze malé molekuly, zatímco větší molekuly jako sacharidy nebo proteiny takovými membránami neprocházejí. Bez ohledu na mechanismus působení membrány je výsledek vždy týž: oddělíme-li semipermeabilní membránou, jíž mohou procházet pouze molekuly rozpouštědla, nikoliv molekuly rozpuštěné látky, dva roztoky jedné látky, lišící se koncentrací, dojde k samovolnému transportu molekul rozpouštědla ze zředěnějšího roztoku do roztoku koncentrovanějšího. Osmotický tok pokračuje tak dlouho, dokud koncentrace rozpuštěných látek na obou stranách membrány nemají stejnou hodnotu. Jestliže tok směřuje dovnitř uzavřeného objemu, dochází v něm nutně ke zvýšení tlaku. Hnací silou tohoto pochodu, který se nazývá osmóza, je rozdíl chemických potenciálů rozpouštědla v různě koncentrovaných roztocích. Osmózu je možno zastavit, působí-li na straně koncentrovanějšího systému určitý přetlak (hydrostatický – obr. 11.2a, nebo vnější – 11.2b); tím dosáhne celá soustava rovnováhy i při různých koncentracích v obou odděleních. Tento rovnovážný přetlak je označován jako **osmotický tlak**.

Osmóza má velký význam v živé přírodě, neboť na ní závisí např. hospodaření organizmů i rostlin s vodou. Fyziologicky se tato vlastnost uplatňuje především při filtraci a resorpci vody v ledvinách. Osmotické pronikání vody do buněk, kde je obvykle koncentrovanější roztok než ve vnějším prostředí, vede k jejich botnání (např. semena), někdy i k prasknutí a ztrátě cytoplazmy. Pohyb vody opačným směrem má pak za následek smrštění protoplazmy. Protoplazma rostlinné buňky, přiléhající těsně k buněčné bláně, se chová jako polopropustná membrána. Vnoří-li se taková buňka do koncentrovanějšího roztoku např. cukerného, proniká roztok buněčnou blanou k protoplazmě, která se stahuje, protože voda z vakuol přechází do okolního roztoku o větším osmotickém tlaku a ředí jej (plazmolýza). V čisté vodě vakuoly vodu naopak nasávají, tím protoplazma zvětšuje svůj objem až dojde k prasknutí buněčné stěny, tzv. plazmoptýza. V souvislosti s osmotickým tlakem se můžeme setkat ještě s dalším termínem, kterým je hemolýza. Tento termín označuje praskání červených krvinek v destilované vodě, která do nich vniká polopropustnou obalovou blankou. Jsou-li krvinky v prostředí o větším osmotickém tlaku, než je uvnitř krvinek, odchází z nich voda a krvinky se smršťují. Uvedené změny nenastávají, je-li okolní roztok izotonický (má stejný osmotický tlak) s roztokem uvnitř buňky či krvinky. Pro krvinky je takovým izotonickým roztokem roztok chloridu sodného o koncentraci 0,115 $\mathrm{mol\,dm^{-3}}$,

který se používá v lékařství při nitrožilních injekcích a jehož osmotický tlak je něco přes 0,6 MPa. Roztoky s vyšším osmotickým tlakem než je uvnitř buněk se nazývají **hypertonické** a s nižším tlakem **hypotonické**. Nižší i vyšší koncentrace iontů v prostředí mohou vést k tomu, že se buňky zničí; to platí zejména u buněk živočišných, které nemají buněčnou stěnu a nejsou odolné proti tzv. osmotickému šoku.

Osmóza se významně podílí na vedení vody v rostlinách. Umožňuje rostlinám nasávat vodu z vnějšího prostředí (nižší koncentrace) kořeny do rostlinných tkání (koncentrace roztoku v buňkách je vyšší). V důsledku kapilární elevace (10.2.2.3) může pak voda v kapilárách v kmenech stromů, které mají průměr 0,02 až 0,04 mm, stoupnout až o několik metrů. Teprve účinkem osmotického tlaku může však být voda vynesena až do koruny vysokého stromu. Blány buněk dřeva jsou polopropustné, takže do nich může vnikat voda. Při dostatečně vysokém tlaku pak může voda přecházet do buněk výše položených.

Dialýza je proces, kdy je roztok vysokomolekulárních i nízkomolekulárních látek, např. krev pacientů se selháním ledvin, přes membránu promýván vhodným roztokem. Membránou mohou procházet pouze nízkomolekulární látky, např. močovina, která se tak z krve odstraní.

Roku 1885 upozornil J. H. van't Hoff na skutečnost, že u zředěných roztoků může být osmotický tlak vyjádřen rovnicí formálně podobnou stavové rovnici ideálního plynu

$$\pi = c_2 \boldsymbol{R} T \tag{11.13}$$

kde c_2 je látková koncentrace složky která neprochází membránou (index $_2$).

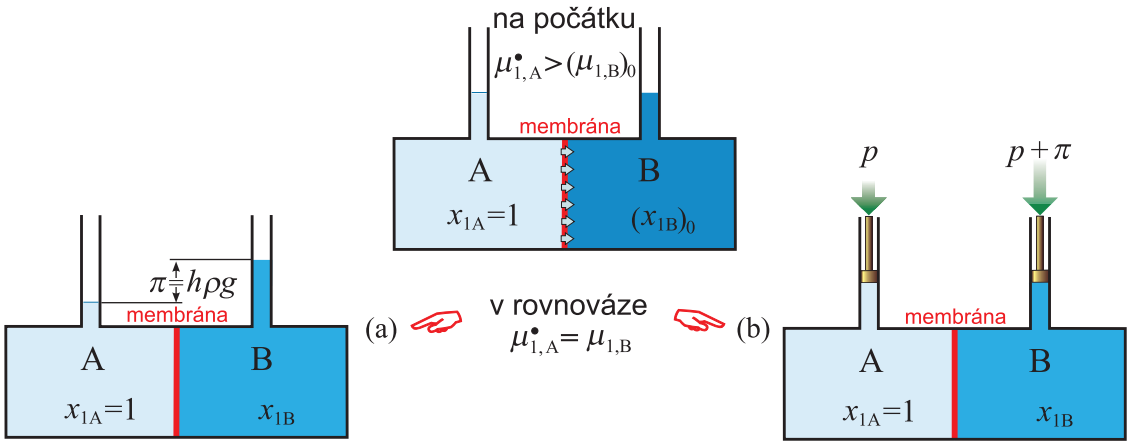
11.2.3.1 *Termodynamický popis osmózy*

Uvažujme uspořádání podle obr. 11.2.

Vzhledem k tomu, že membrána propustí pouze molekuly rozpouštědla, nikoliv molekuly dipergované látky, platí v rovnováze podmínka rovnosti chemických potenciálů na obou stranách membrány pouze pro rozpouštědlo. Při stejném tlaku je chemický potenciál rozpouštědla v roztoku nižší než chemický potenciál čistého rozpouštědla. Aby se chemické potenciály rozpouštědla (složky 1) na obou stranách membrány vyrovnaly, musí být tlak na straně roztoku (p_B) vyšší než na straně čistého rozpouštědla (p_A) – viz obr. 11.2

$$\mu_1^\bullet(p_\mathrm{A}) = \mu_1(p_\mathrm{B}, (a_1)_\mathrm{B}) \qquad p_\mathrm{B} > p_\mathrm{A} \tag{11.14}$$

$\mu_1^\bullet(p_\mathrm{A})$ je chemický potenciál čistého kapalného rozpouštědla (v oddělení A je tedy $(a_1)_\mathrm{A} = 1$) při tlaku p_A, $\mu_1(p_\mathrm{B}, (a_1)_\mathrm{B})$ je chemický potenciál rozpouštědla v roztoku (v oddělení B) při tlaku



Obr. 11.2: Schematické znázornění osmózy. Kompenzace osmotického tlaku (a) hydrostatickým tlakem, (b) vnějším tlakem

p_B, v němž je aktivita rozpouštědla $(a_1)_B = 1$). Pro standardní stav čistá složka za teploty a tlaku soustavy pro tento chemický potenciál platí

$$\mu_1(p_B, (a_1)_B) = \mu_1^{\bullet}(p_B) + \boldsymbol{R}T \ln(a_1)_B \tag{11.15}$$

Ze vztahu pro závislost chemického potenciálu na tlaku, $(\partial\mu_1^{\bullet}/\partial p)_T = V_{m1}^{\bullet}$, vyjádříme chemický potenciál čistého rozpouštědla při tlaku p_B

$$\mu_1^{\bullet}(p_B) = \mu_1^{\bullet}(p_A) + V_{m1}^{\bullet}\,(p_B - p_A) \tag{11.16}$$

kde $V_{m1}^{\bullet}$ je molární objem čisté složky 1 o němž předpokládáme, že se s tlakem nemění. Vztahy (11.15) a (11.16) dosadíme do podmínky rovnováhy (11.14)

$$\mu_1^{\bullet}(p_A) = \mu_1^{\bullet}(p_A) + V_{m1}^{\bullet}\,(p_B - p_A) + \boldsymbol{R}T \ln(a_1)_B \tag{11.17}$$

Rozdíl tlaků $p_B - p_A$ na obou stranách membrány je roven osmotickému tlaku π. Podmínka rovnováhy má tedy tvar

$$p_B - p_A = \pi = -\frac{\boldsymbol{R}T}{V_{m1}^{\bullet}} \ln\,(a_1)_B \tag{11.18}$$

Pro ideální roztoky je $(a_1)_\mathrm{B} \approx x_1$

$$\pi = -\frac{\boldsymbol{R}T}{V_\mathrm{m1}^\bullet}\,\ln x_1 = -\frac{\boldsymbol{R}T}{V_\mathrm{m1}^\bullet}\,\ln(1-x_2) \tag{11.19}$$

kde x_2 je molární zlomek rozpuštěné látky v roztoku v oddělení B po ustavení rovnováhy. Pro velmi zředěné roztoky ($x_2 \to 0$) je možno logaritmus rozvinout v řadu,

$$\ln(1-x_2) = -x_2 - \tfrac{1}{2}x_2^2 - \cdots \approx -x_2 \approx -\frac{n_2}{n_1}$$

a součin látkového množství rozpouštědla a molárního objemu čistého rozpouštědla, který pak dostaneme ve jmenovateli, lze přibližně ztotožnit s celkovým objemem roztoku, $n_1\,V_\mathrm{m1}^\bullet \approx V$. Výsledkem je již uvedená van't Hoffova rovnice pro osmotický tlak

$$\pi = \frac{x_2}{V_\mathrm{m1}^\bullet}\,\boldsymbol{R}T \approx \frac{n_2}{n_1\,V_\mathrm{m1}^\bullet}\,\boldsymbol{R}T \approx \frac{n_2}{V}\,\boldsymbol{R}T = c_2\boldsymbol{R}T \tag{11.20}$$

Pro roztoky obsahující více složek, které neprocházejí membránou, je osmotický tlak dán součtem jejich koncentrací

$$\pi = \sum_i c_i\,\boldsymbol{R}T \tag{11.21}$$

Jsou-li membránou odděleny dva různě koncentrované roztoky, je tlak, kterým je možno zastavit osmózu, roven rozdílu jejich osmotických tlaků:

$$\Delta\pi = \pi_\mathrm{B} - \pi_\mathrm{A} = \left[\sum_{i,\,\mathrm{roztok\ B}} c_i - \sum_{i,\,\mathrm{roztok\ A}} c_i\right]\boldsymbol{R}T \tag{11.22}$$

U koloidních soustav je koncentrace častěji vyjadřována jako počet disperzních částic v jednotce objemu, $\nu_2 = c_2\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$ nebo hmotnost disperzního podílu v jednotce objemu, tzv. hmotnostní koncentrace $c_{w2} = c_2 M_2$ (M_2 je hmotnost jednoho molu disperzních částic)

$$\pi = \nu_2\,\frac{\boldsymbol{R}}{\boldsymbol{N}_\mathbf{A}}\,T = \nu_2\boldsymbol{k}_\mathbf{B}T \qquad \text{nebo} \qquad \pi = \frac{c_{w2}}{M_2}\,\boldsymbol{R}T \tag{11.23}$$

Z van't Hoffovy rovnice je zřejmé, že osmotický tlak patří mezi *koligativní vlastnosti*, neboť závisí pouze na počtu rozpuštěných částic, ne na jejich povaze. Van't Hoffova rovnice ukazuje,

že osmotický tlak je roven tlaku, jaký by měla rozpuštěná látka, kdyby za stejné teploty byla v plynném stavu měla stejný objem jako roztok. Stejně jako stavová rovnice ideálního plynu představuje i van't Hoffova rovnice jen limitní vztah, který platí jen pro zředěné roztoky (asi do 0,01 mol dm^{-3}).

Osmometrie je často využívána ke stanovení molárních hmotností vysokomolekulárních látek – proteinů i syntetických polymerů. Protože však roztoky těchto velkých molekul zdaleka nejsou ideální ani při velmi malých koncentracích, používá se pro popis koncentrační závislosti osmotického tlaku van't Hoffovy rovnice rozšířené o další členy (analogie viriálové stavové rovnice, (2.29))

$$\frac{\pi}{c_{w2}} = \boldsymbol{R}T\left(\frac{1}{M_2} + Bc_{w2} + Cc_{w2}^2 + \cdots\right) \tag{11.24}$$

kde B, C, ..., jsou koeficienty, zjišťované z měření osmotického tlaku různě koncentrovaných roztoků při konstantní teplotě. Molární hmotnost je určována z absolutního členu koncentrační závislosti poměru π/c_{w2} (tzv. redukovaného osmotického tlaku) získaného extrapolací na nulovou koncentraci. Pro měření osmotického tlaku existuje mnoho přístrojů různých konstrukcí. Osmometr v podstatě sestává ze dvou membránou oddělených cel – jedné pro čisté rozpouštědlo, druhé pro roztok. Rozdíl tlaků se měří výškou hladiny ve svislé kapiláře ($\pi = h\rho g$), připojené k cele s roztokem (používá se kapiláry, aby se omezil vliv zředění roztoku pronikáním rozpouštědla; přitom je třeba buď korigovat výsledky na kapilární elevaci, nebo měřit rozdíl hladin mezi kapilárou v cele s roztokem a stejnou kapilárou připojenou k cele s rozpouštědlem).

11.2.3.2 *Osmotické jevy v roztocích elektrolytů*

Při určování molárních hmotností různých druhů sloučenin osmometrickými metodami bylo zjištěno, že roztoky mnohých sloučenin vykazují vyšší osmotický tlak (a stejně tak snížení tlaku páry, zvýšení teploty varu a snížení teploty tuhnutí) oproti hodnotám, které by odpovídaly koncentraci roztoku. Van't Hoff proto zavedl empirický koeficient i, udávající poměr molární hmotnosti vypočtené na základě chemického vzorce sloučeniny, M_{vyp}, a experimentálně zjištěné, M_{exp}. Pro tyto roztoky je pak třeba psát

$$\pi = i \cdot c_2\boldsymbol{R}T \tag{11.25}$$

Význam koeficientu i vysvětlil až Arrhenius, který si povšiml okolnosti, že roztoky těchto sloučenin vedou elektrický proud – že jde o elektrolyty. Zvýšení koligativních vlastností tedy souvisí

se zvětšením počtu částic vzniklých disociací elektrolytu a van't Hoffův koeficient je možno vyjádřit pomocí stupně disociace. Jde-li o elektrolyt, z něhož disociací vzniká ν iontů, je

$$i = 1 - \alpha + \nu\alpha = 1 + (\nu - 1)\,\alpha$$

Avšak ani u silných elektrolytů, jejichž disociace je úplná, není i celé číslo nezávislé na koncentraci (s klesající koncentrací roste a celému číslu se blíží). Důvodem jsou elektrické síly, které působí mezi ionty a snižují jejich osmotické účinky. Vliv těchto sil při osmotických jevech je charakterizován **osmotickým koeficientem**

$$\gamma_\pi = \frac{\pi}{\pi^*}$$

tj. poměrem osmotického tlaku reálného roztoku (π) k osmotickému tlaku ideálního roztoku stejné koncentrace (π^*). Např. osmotický koeficient fyziologického roztoku NaCl má hodnotu 0,93; u makromolekul jsou odchylky mnohem významnější, např. hemoglobin má osmotický koeficient 2,57.

11.2.4 *Membránové rovnováhy*

Jiným důležitým jevem za přítomnosti membrán je tzv. Donnanův efekt. Oddělíme-li roztok nízkomolekulárního elektrolytu (např. NaCl) od čisté vody membránou, propouštějící nejen molekuly vody, ale také malé ionty jako Na^+ a Cl^-, ustaví se po určité době mezi oběma prostory rovnováha a koncentrace obou iontů v obou prostorech budou stejné. Jestliže však obdobný pokus provedeme s roztokem, obsahujícím vedle malých iontů také ionty, které procházet membránou nemohou, zjistíme po dostatečně dlouhé době, že rozdělení nízkomolekulárního elektrolytu mezi obě oddělení v tomto případě není rovnoměrné.

Bilanci děje a rovnovážné rozdělení koncentrací je možno odvodit následující úvahou. Nechť prostor A je oddělen polopropustnou membránou ⁝⁝ od prostoru B. V prostoru A je roztok, který na počátku obsahuje polyelektrolyt $Na_\nu P$ v koncentraci a (v $\mathrm{mol\,dm^{-3}}$), ve vodném roztoku úplně disociovaný, a současně NaCl v koncentraci b. Membrána je propustná pro vodu a ionty Na^+ a Cl^-, ale je nepropustná pro ionty $P^{\nu-}$. V prostoru B je na počátku čistá voda. Označíme-li x látkové množství procházejících nízkomolekulárních iontů (na jednotku objemu, tj. koncentraci), můžeme stav na počátku a po dosažení rovnováhy znázornit následující bilancí

látka	počáteční stav			rovnovážný stav		
	A	⁝⁝	B	A	⁝⁝	B
$P^{\nu-}$	a	⁝⁝	0	a	⁝⁝	0
Na^+	$\nu a + b$	⁝⁝	0	$\nu a + b - x$	⁝⁝	x
Cl^-	b	⁝⁝	0	$b - x$	⁝⁝	x

Protože vysokomolekulární ionty nemohou difundovat membránou, platí rovnovážná podmínka rovnosti chemických potenciálů na obou stranách membrány jen pro nízkomolekulární elektrolyt.

$$(\mu_{\mathrm{NaCl}})_{\mathrm{A}} = (\mu_{\mathrm{NaCl}})_{\mathrm{B}} \tag{11.26}$$

Protože chemický potenciál elektrolytu je roven součtu chemických potenciálů jeho iontů, $\mu_{\mathrm{NaCl}} = \mu^{\mathrm{st}} + \boldsymbol{R}T \ln a_{\mathrm{Na^+}} + \boldsymbol{R}T \ln a_{\mathrm{Cl^-}}$, má podmínka rovnováhy (11.26) tvar

$$\mu^{\mathrm{st}} + \boldsymbol{R}T \ln (a_{\mathrm{Na^+}})_{\mathrm{A}} + \boldsymbol{R}T \ln (a_{\mathrm{Cl^-}})_{\mathrm{A}} = \mu^{\mathrm{st}} + \boldsymbol{R}T \ln (a_{\mathrm{Na^+}})_{\mathrm{B}} + \boldsymbol{R}T \ln (a_{\mathrm{Cl^-}})_{\mathrm{B}} \tag{11.27}$$

z něhož dostaneme tzv. **Donnanovu podmínku rovnováhy**

$$(a_{\mathrm{Na^+}} \cdot a_{\mathrm{Cl^-}})_{\mathrm{A}} = (a_{\mathrm{Na^+}} \cdot a_{\mathrm{Cl^-}})_{\mathrm{B}} \tag{11.28}$$

Součiny aktivit membránou procházejících (difundujících) iontů musí být v rovnováze stejné na obou stranách membrány. Jde-li o zředěné roztoky, je možno nahradit aktivity koncentracemi.

Dosadíme-li nyní za koncentrace jednotlivých iontů z bilanční tabulky do rovnice (11.28), dostaneme

$$(\nu a + b - x) \cdot (b - x) = x^2 \tag{11.29}$$

Pro látkové množství elektrolytu, které prošlo membránou, odtud plyne

$$x = \frac{b\,(\nu a + b)}{\nu a + 2b} \tag{11.30}$$

Z rovnice (11.30) můžeme vyvodit některé důležité závěry:

- Je-li koncentrace koloidní složky zanedbatelně malá vedle koncentrace nízkomolekulární složky, tj. $a \ll b$, docházíme k aproximaci

$$x \approx \frac{1}{2}b$$

tedy chlorid sodný se rozdělí téměř rovnoměrně mezi obě oddělení.
- Je-li naopak zanedbatelná koncentrace nízkomolekulární složky, $a \gg b$, dostaneme přibližný vztah

$$x \approx b$$

To znamená, že při velkém nadbytku koloidní složky prodifunduje do čisté vody prakticky všechen nízkomolekulární elektrolyt.
- Čím vyšší je náboj vysokomolekulárního iontu, tím větší je množství nízkomolekulárního elektrolytu, které přechází do druhého oddělení.
- Jsou-li obě koncentrace souměřitelné, je vždy

$$x = \frac{(\nu a + b)b}{\nu a + 2b} = \frac{\nu + 1}{\nu + 2}\, b > \frac{b}{2}$$

Po dosažení rovnováhy tedy projde membránou do čisté vody vždy více než 50% nízkomolekulárního elektrolytu. Toto množství je tím větší, čím vyšší je náboj vysokomolekulárního iontu.

Nerovnoměrné rozdělení procházejících elektrolytů na obou stranách membrány má za následek vytvoření elektrické dvojvrstvy (viz odd. 10.3) a vznik potenciálního rozdílu, tzv. Donnanova potenciálu, mezi oběma roztoky.

11.2.4.1 *Membránová hydrolýza*

Jestliže je dialyzován roztok, který obsahuje pouze vysokomolekulární elektrolyt bez dalších nízkomolekulárních iontů, např. Na^+R^-, může membránou procházet pouze nízkomolekulární ion (zde kation Na^+). Aby byla zachována podmínka elektroneutrality, je třeba, aby difundovaly také ionty záporné. V roztoku jsou vždy přítomny ionty OH^-. Ty vznikají v případě, že RH je slabá kyselina, hydrolýzou R^- iontů ($R^- + H_2O \rightarrow RH + OH^-$). V případě, že hydrolýza nenastává, vznikají ionty OH^- disociací vody ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$). Pro jednoduchost budeme uvažovat druhou možnost. V oddělení, které původně obsahovalo čistou vodu, se tedy

hromadí NaOH, v druhém oddělení zůstává v prvním případě produkt hydrolýzy – slabá kyselina, v druhém případě vodíkové ionty. Stav na počátku a po dosažení rovnováhy vyjádříme bilancí

látka	počáteční stav			rovnovážný stav		
	A	⁝⁝	B	A	⁝⁝	B
$R^{\nu-}$	a	⁝⁝	0	a	⁝⁝	0
Na^+	νa	⁝⁝	0	$\nu a - x$	⁝⁝	x
OH^-	≈ 0	⁝⁝	≈ 0	≈ 0	⁝⁝	x
H^+	≈ 0	⁝⁝	≈ 0	x	⁝⁝	≈ 0

Podmínku rovnováhy (11.28) je opět třeba psát pro elektrolyt, který prochází membránou – zde pro NaOH.

$$(a_{Na^+} \cdot a_{OH^-})_A = (a_{Na^+} \cdot a_{OH^-})_B \tag{11.31}$$

Aktivita hydroxylových iontů v oddělení A je dána iontovým součinem vody, $(a_{OH^-})_A = K_v/(a_{H^+})_A$, ve zředěných systémech opět nahradíme aktivity koncentracemi a v rovnováze dostaneme

$$(a - x)\,\frac{K_v}{x} = x^2 \tag{11.32}$$

Membrána, která odděluje disperzní systém od čisté vody, tedy způsobí pokles pH v jednom oddělení a vzestup pH v oddělení druhém. Celkový efekt pochodu je hydrolýza vysokomolekulárního elektrolytu

$$NaR + H_2O \;\rightarrow\; HR + NaOH$$

Kdyby byla voda v části B plynule vyměňována (NaOH odstraňován), přešla by po určité době veškará sodná sůl NaR na kyselinu HR.

Donnanovy rovnováhy mají zásadní význam při interpretaci některých koloidních jevů a řady biologických problémů. Vyskytují se všude tam, kde některé nabité částice mají jakýmkoli způsobem omezenou možnost pohybu, zatímco ostatní ionty jsou volně pohyblivé, tedy nejen v přítomnosti membrán, ale i při jiných jevech, např. při gelové chromatografii apod. Výrazně se uplatňují také při měření osmotického tlaku, neboť naměřená hodnota neodpovídá hodnotě vypočtené z koncentrace koloidních částic, zahrnuje totiž i příspěvek vyvolaný ionty elektrolytu v důsledku jejich různé koncentrace na obou stranách membrány.

11.3 *Viskozita disperzních soustav*

Viskozita je mírou vnitřního odporu tekutiny vůči toku – relativnímu pohybu sousedních elementů tekutiny. V důsledku chaotického tepelného pohybu a mezimolekulárních přitažlivých sil vzniká mezi dvěma paralelními rovinami tekutiny, které jsou v relativním pohybu, tečné napětí, které je přímo úměrné gradientu rychlosti $(-\mathrm{d}v_x/\mathrm{d}y)$ mezi vrstvami tekutiny, viz obr. f210 v odd. 13.4.3. Tento přenos hybnosti je popsán rovnicí typu (9.1) – Newtonovým zákonem

$$\tau_{xy} = \frac{F_x}{A} = \frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}(mv_x)}{\mathrm{d}\tau} = -\eta\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}y} \tag{11.33}$$

kde τ_{xy} je tečné napětí ($\mathrm{N\,m^{-2}}$) působící ve směru osy x v rovině kolmé k ose y, v_x rychlost toku ve směru osy x a $(-\mathrm{d}v_x/\mathrm{d}y)$ je gradient rychlosti. Konstanta úměrnosti η je **dynamická viskozita** s rozměrem (hmotnost) (délka)$^{-1}$ (čas)$^{-1}$; v SI soustavě jednotek tomu odpovídá $1\,\mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-1}} = 1\,\mathrm{Pa\,s}$. Starší literatura uvádí viskozitu v jednotkách poise, 1 poise = 1 P = 0,1 Pa s=1 g cm^{-1} s^{-1}, nebo v jednotkách stokrát menších (1 centipoise = 1 cP = 1 mPa s).

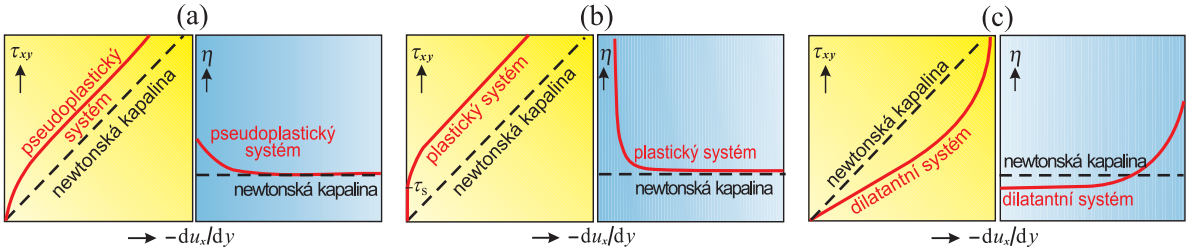
Na rozdíl od plynů, jejichž viskozita s teplotou roste, viskozita kapalin s teplotou klesá. Vliv tlaku na viskozitu kapalin je většinou (vyjma velmi vysokých tlaků) zanedbatelný. Teplotní závislost viskozity bývá vyjadřována Andradeovou rovnicí (A a B jsou konstanty)

$$\ln\eta = A + \frac{B}{T} \tag{11.34}$$

Tato rovnice je podobná Arrheniově rovnici (12.16), a proto se (11.34) také nazývá „Arrheniovo chování“. Člen $B/\boldsymbol{R}$ se interpretuje (a lze jej odhadnout z vlastností molekul) jako aktivační energie pro „klouzání“ jedné molekuly či vrstvy molekul po druhé.

11.3.1 *Newtonské a nenewtonské kapaliny*

Newtonův vztah (11.33) je za obvyklých podmínek u všech plynů a u většiny kapalin splněn, tj. viskozita vypočtená jako podíl tečného napětí a gradientu rychlosti je konstantní. Tyto tekutiny se nazývají **newtonské**. Existuje však početná třída tzv. **nenewtonských** kapalin, k níž patří i řada disperzních systémů, pro které poměr tečného napětí a gradientu rychlosti není konstantní, ale závisí na rychlosti proudění kapaliny. Tento poměr vypočtený z Newtonova zákona pro určitou hodnotu rychlostního gradientu se často označuje jako **zdánlivá viskozita**.



Obr. 11.3: Závislost tečného napětí a viskozity na rychlostním gradientu pro newtonské a nenewtonské tekutiny

Hlavní příčinou nenewtonského toku je vytváření struktur v disperzních systémech a orientace asymetrických částic způsobené rychlostním gradientem. Podle závislosti zdánlivé viskozity na rychlostním gradientu je rozlišováno několik typů nenewtonských kapalin.

- **Pseudoplastické** systémy, k nimž patří koncentrované makromolekulární roztoky a některé lyofobní soly s anizometrickými částicemi, kde se mohou vytvářet nesouvislé asociační struktury. Se vzrůstajícím střižným napětím se tyto struktury rozbíjejí, v roztoku se zmenšuje počet přechodných asociačních spojů, kinetické jednotky jsou menší a jednodušší a proto zdánlivá viskozita klesá. Toková křivka těchto systémů, kterou ukazuje obr. 11.3a, prochází počátkem.
- U tzv. **plastických soustav** toková křivka neprochází počátkem. Plastičnost předpokládá vytvoření úplné struktury s trvalými asociačními spoji, které odolávají napětím menším než statická mez toku τ_s (viz obr. 11.3b), ale rozrušují se při větších napětích, kdy se systém začíná chovat jako kapalina, zpočátku vysoce viskózní, později dobře tekutá.
- **Dilatantní** systémy se při malých napětích chovají jako newtonské kapaliny (viskozita je konstantní), při větších silách nastává náhlý vzrůst zdánlivé viskozity. Takové chování vykazují např. koncentrované suspenze. Je-li takový systém v klidu, jsou částice obaleny tenkými vrstvami kapaliny. Při malých rychlostech deformace se vlivem tepelného pohybu a odpuzování stabilizovaných částic stačí obnovovat původní uspořádání a suspenze zůstává tekutá. Při rychlé deformaci se toto uspořádání poruší, celkový objem mezer se zvětší a nedostává se kapaliny. Obalové vrstvičky kapaliny se rozbijí, takže částice jsou z velké části zbaveny tekutého prostředí a přicházejí do těsného styku. Povrch suspenze vypadá jako suchý a odpor proti toku prudce stoupá (viz obr. 11.3c).

11.3.2 *Závislost viskozity disperzních systémů na koncentraci – Einsteinova rovnice pro viskozitu*

Na základě hydrodynamických představ odvodil Einstein jednoduchou rovnici pro viskozitu zředěných disperzních systémů

$$\eta = \eta_0 \, (1 + 2{,}5 \, \phi) \tag{11.35}$$

kde η_0 je viskozita disperzního prostředí a koncentrace je vyjádřena objemovým zlomkem ϕ. Tato rovnice dobře vystihuje koncentrační závislost viskozity u systémů, jejichž disperzní částice jsou tuhé nedeformabilní koule bez elektrického náboje, velké ve srovnání s molekulami disperzního prostředí, ale malé ve srovnání s prostorem, v němž nastává proudění. Systémy s nekulovitými částicemi, systémy v nichž dochází k silným vzájemným interakcím mezi částicemi nebo mezi disperzními částicemi a disperzním prostředím, systémy s velkou koncentrací disperzního podílu apod. vykazují od Einsteinovy rovnice odchylky.

Např. viskozita systémů s anizometrickými částicemi je vždy větší než hodnota vypočtená z Einsteinovy rovnice i při malých koncentracích: kapalina, která se dostává do objemu přibližně rotačního elipsoidu, který se při pohybu vytváří kolem nekulovitých částic, jako by se vázala na částici a tak zdánlivě vzrůstá hodnota objemového zlomku. S rostoucí rychlostí proudění viskozita soustav s anizometrickými částicemi klesá, protože protáhlé částice se v proudu orientují. Objem částice se může zvětšit také v důsledku sorpce disperzního prostředí nebo v důsledku adsorpce molekul disperzního prostředí na povrchu částice.

Koncentrační závislost viskozity pak bývá vyjadřována rozvojem

$$\eta = \eta_0 \, (1 + 2{,}5 \, \phi + B \, \phi^2 + C \, \phi^3 + \cdots) \tag{11.36}$$

kde B, C, ..., jsou konstanty zjišťované na základě experimentálních dat.

11.4 *Optické vlastnosti disperzních systémů*

K význačným zvláštnostem disperzních soustav patří jejich charakteristické optické vlastnosti. Při prostupu světla disperzním systémem se intenzita světelných paprsků zmenšuje v důsledku

- pravé absorpce, při které pohlcené záření zvýší vnitřní energii molekul systému a přemění se v teplo,
- rozptylu světla na částicích systému, při čemž je záření opět emitováno ve formě světelné energie.

Velikost obou těchto efektů závisí na charakteru disperzního systému i na vlnové délce světla. U analyticky disperzních systémů se uplatňuje prakticky jen pravá absorpce, zatímco v disperzních systémech, které obsahují částice koloidních nebo větších rozměrů, se uplatňuje hlavně rozptyl světla.

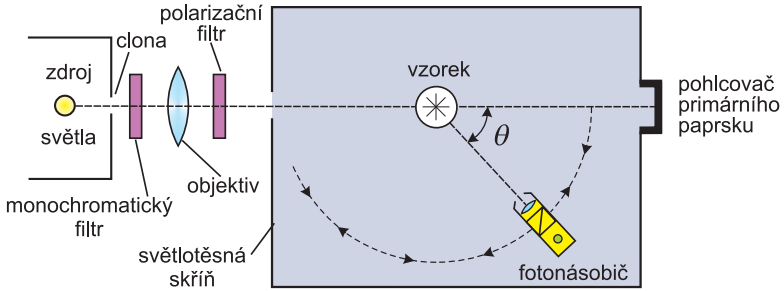
11.4.1 *Rozptyl světla*

Rozptyl světla je pozorovatelný pouze u systémů s různými indexy lomu disperzních částic a disperzního prostředí. U hrubých disperzí dochází k odrazu a lomu světelných paprsků na povrchu částic pod různými úhly (povrch není rovný), světlo se difuzně rozptyluje a současně se polarizuje. To se projevuje zákalem soustavy, který je pozorovatelný v libovolném směru, i v tenkých vrstvách. V koloidních disperzích s rozměry částic srovnatelnými s vlnovou délkou světla nebo menšími je intenzita rozptýleného světla nižší, a proto jsou koloidní disperze v tenkých vrstvách v procházejícím světle obvykle čiré; jemný zákal jeví až v tlustých vrstvách. Studium rozptylu světla je významné v řadě oborů od astronomie a meteorologie, přes koloidní a makromolekulární chemii až po fyziku a fyzikální chemii nízkomolekulárních látek. Na tomto místě se budeme věnovat pouze aspektům použitelným pro stanovení parametrů koloidně disperzních systémů jako jsou koncentrace, rozměry a molární hmotnosti částic nebo veličiny, které charakterizují interakce mezi disperzními částicemi a disperzním prostředím.

U disperzních systémů se měří buď intenzita světla rozptýleného pod určitým úhlem, pro kterou platí[1]

$$I_\theta = I_0 \, \frac{2\pi^2 \, n_0^2 \, (1 + \cos^2\theta)}{\boldsymbol{N}_\mathbf{A} \, \lambda^4 \, \ell^2} \left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}c_w}\right)^2 \frac{c_w}{1/M + 2Bc_w + \cdots} \tag{11.37}$$

[1] Exaktní kvantitativní popis problému je možno najít v učebnicích teoretické fyziky.



Obr. 11.4: Schéma experimentálního uspořádání při měření rozptylu světla.

nebo celková intenzita světla vyzářeného všemi směry objemovou jednotkou systému, I_r,

$$I_\mathrm{r} = I_0 \frac{32\pi^3}{3\,\boldsymbol{N_\mathrm{A}}\,\lambda^4}\, n_0^2 \left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}c_w}\right)^2 \frac{c_w}{1/M + 2Bc_w + \cdots} \tag{11.38}$$

kde I_θ je intenzita světla rozptýleného pod úhlem θ (úhel sevřený primárním paprskem a paprskem rozptýleného světla, který dopadá do detektoru) jednotkou objemu zředěné disperzní soustavy s kapalným disperzním prostředím a malými disperzními částicemi ($r < \lambda/10$), I_0 je celková intenzita dopadajícího (primárního) nepolarizovaného záření, I_r celková intenzita světla rozptýleného všemi směry, λ vlnová délka primárního i rozptýleného světla v daném disperzním prostředí (při rozptylu se nemění), ℓ vzdálenost detektoru intenzity od zdroje rozptýleného světla (obr. 11.4), n je index lomu disperzní soustavy, n_0 index lomu čistého disperzního prostředí, M molární hmotnost disperzního podílu, c_w hmotnostní koncentrace a B je koeficient v rovnici (11.24) pro koncentrační závislost osmotického tlaku.

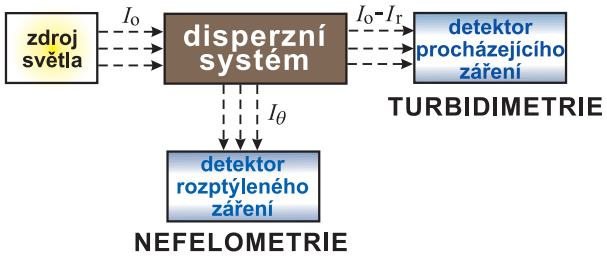
Záporné hodnoty B charakterizují disperzní systémy, ve kterých převládají přitažlivé síly mezi částicemi. Disperzní částice pak jeví tendenci ke shlukování, proto je v daném okamžiku v některých objemových elementech jejich koncentrace podstatně vyšší než v jiných. Tím nastávají silné koncentrační fluktuace, s nimiž je spojena velká intenzita rozptýleného světla, což se projeví zápornými hodnotami B. Naopak kladné hodnoty B odrážejí vliv odpudivých sil, které způsobují rovnoměrnější rozdělení disperzních částic v prostoru, a tedy i snížení průměrné fluktuace a nižší hodnotu I_θ. Ve velmi zředěných roztocích, tj. pro velmi malá c_w, je možno ve jmenovateli pravé strany rovnic (11.37) a (11.38) vedle hodnoty $1/M$ vyšší členy zanedbat.
Z těchto vztahů je zřejmé, že

- intenzita rozptylu světla roste s rozdílem v indexu lomu částic a prostředí, což je splněno u lyofobních systémů, kde je rozptyl intenzivní; u lyofilních systémů je rozptyl slabší;
- při průchodu bílého světla systémem je elektromagnetické vlnění kratších vlnových délek (modré) mnohem více rozptylováno než dlouhovlnné (červené). Proto má rozptýlené světlo modravou barvu a naopak světlo prošlé barvu žlutočervenou.

Bezbarvé koloidní systémy při bočním osvětlení bílým světlem modravě opaleskují, protože dochází především k rozptylu paprsků o malých vlnových délkách. V procházejícím světle se naopak tyto koloidní systémy zbarvují do červena, protože při jeho průchodu mizí ze spektra v důsledku rozptylu modré paprsky. (Tyto jevy samozřejmě nenastávají při osvětlení monochromatickým světlem).
Zabarvení oblohy a mořské vody v průběhu dne lze vysvětlit převládajícím rozptylem světla malých vlnových délek. Světle modrý odstín oblohy vzniká rozptylem krátkých vln slunečního světla zemskou atmosférou. Celková intenzita světla, rozptýleného 1 cm^3 vzduchu nebo vody, je sice nepatrná, ale ohromná tloušťka atmosféry a fluktuace molekul způsobuje, že rozptyl není zanedbatelný. Oranžovou nebo červenou barvu oblohy při východu a západu slunce lze vysvětlit tím, že v té době vnímáme převážně světlo prošlé atmosférou. Na závislosti mezi rozptylem světla a vlnovou délkou je založena aplikace tmavě modrého světla k maskování a červeného světla k signalizaci. Svítilny s modrým filtrem nelze identifikovat letecky, neboť paprsky modrého světla se při průchodu dostatečně tlustou vrstvou vzduchu, zejména obsahuje-li prach nebo je zamlžen, úplně rozptylují. Pokud je naopak třeba zabránit rozptylu světla a zvýraznit viditelnost v mlze, používá se červený filtr.

Základní uspořádání přístroje pro měření rozptylu světla ukazuje obr. 11.4. Ze svazku paprsků vymezeného clonou izoluje monochromatický filtr žádanou vlnovou délku (vzhledem k závislosti intenzity rozptylu na čtvrté mocnině vlnové délky má požadavek monochromatičnosti základní význam). Objektiv vytvoří ze světla rovnoběžný svazek paprsků. Měří-li se v polarizovaném světle, zařazuje se polarizační filtr. Intenzita rozptýleného světla se měří fotonásobičem, který je upevněn na otočném rameni, takže je možno měnit úhel pozorování při konstantní vzdálenosti detektoru od zdroje rozptýleného světla. Princip měření rozptylu světla je velmi jednoduchý, ale při konstrukci přístroje se vyskytuje řada obtíží.

Místo přímého měření intenzity rozptýleného světla (nefelometrie) se často měří zeslabení primárního paprsku způsobené rozptylem při průchodu paprsku disperzním systémem, $I_0 - I_r$, (turbidimetrie). Výhodou je, že k měření procházejícího záření může být použit standardní spektrofotometr – není tedy třeba zvláštního přístroje. Zeslabení primárního paprsku zředěnými systémy je velmi malé, proto je tento způsob vhodnější pro koncentrovanější systémy, zatímco nefelometrie je používána pro systémy zředěné, příp. slabě zakalené. Přístroje nacházejí uplatnění při měření zákalu např. při výrobě nápojů, v úpravnách vody, při měření koncentrace



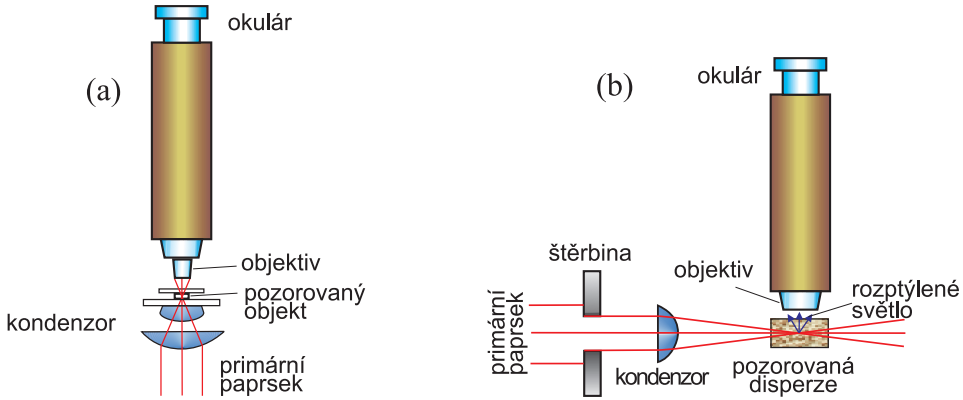
Obr. 11.5: Nefelometrie a turbidimetrie se liší způsobem snímání

suspenzí apod. Metody rozptylu světla mohou být použity ke zjišťování koncentrace disperzního podílu v koloidních nebo hrubých disperzích i ke stanovení velikosti, molární hmotnosti, tvaru a interakcí částic.

11.4.2 *Dvojlom za toku*

Koloidně disperzní soustavy jsou v důsledku neuspořádaného tepelného pohybu částic za normálních podmínek opticky izotropní, i když obsahují částice asymetrického tvaru. Necháme-li však disperzi s anizometrickými částicemi dostatečně rychle proudit, orientují se částice svými delšími osami ve směru toku a nastává dvojlom – systém se za toku chová jako opticky jednoosý krystal, jehož optická osa je totožná se směrem toku[2].

Dvojlom za toku tedy prokazuje anizometrii částic studovaného solu a z naměřených charakteristik dvojlomu (např. z rozdílu indexů lomu řádného a mimořádného paprsku) je možné stanovit molární hmotnost lineárních polymerů.



Obr. 11.6: Schéma (a) optického mikroskopu, (b) ultramikroskopu

11.4.3 *Ultramikroskopie*

Zatímco při pozorování průchodu úzkého svazku paprsků kolmo na jejich směr čirým pravým roztokem není jejich dráha viditelná, při průchodu koloidní nebo hrubou disperzí se svazek paprsků v důsledku rozptylu světla na částicích jeví jako světelný kužel (tzv. **Tyndallův kužel**). Tohoto jevu využívá ultramikroskopie. Do objektivu ultramikroskopu (obr. 11.6) nepřichází primární paprsek, nýbrž světlo rozptýlené disperzními částicemi. Nejčastěji se jednotlivé částice jeví jako zářící body na temném pozadí (**Tyndallův jev**). Tímto uspořádáním se nezvětší rozlišovací schopnost mikroskopu; nedochází zde ke skutečnému zobrazování koloidních částic menších než mez rozlišení, a nelze tedy z ultramikroskopického pozorování přesně určit jejich tvar a velikost. Je však možno dokázat jejich existenci jako zdrojů rozptýleného světla, spočítat je a sledovat jejich pohyb (využívá se např. při sledování rychlosti difuze, sledování kinetiky koagulace). Z počtu částic a koncentrace systému lze pak odhadnout střední velikost částic. Mimo to lze získat i určitou představu o tvaru částice. Jestliže částice, viditelné na temném

[2] V opticky anizotropním prostředí (optické vlastnosti zde závisejí na směru) je rychlost šíření světla v různých směrech různá. Primární paprsek se štěpí na dva paprsky, řádný a mimořádný, které postupují různými směry. Tento jev se nazývá **dvojlom světla**. Optickou anizotropii pozorujeme u krystalů všech soustav, kromě krychlové. Anizotropní krystaly jsou opticky jednoosé nebo dvojosé. Paprsek, který dopadá na stěnu jednoosého krystalu, se při vstupu rozkládá na dva paprsky, z nichž každý se láme jiným způsobem. (Podívejte se na http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/scienceopticsu/birefringence/).

pozadí, blikají, svědčí to o jejich anizometrii. Nekulové částice se při tepelném pohybu natáčejí ke světelným paprskům různými nerovnými částmi povrchu, takže odrážejí směrem k pozorovateli časově proměnné množství světla. Pokud částice svítí v temném poli stálým, neblikajícím světlem, jsou izometrické.

11.5 *Heterogenní disperze*

Disperzní podíl v heterogenních disperzích představuje samostatnou fázi, oddělenou od disperzního prostředí fázovým rozhraním. Jejich vznik z makrofází je spojen s vynaložením práce. Takto vzniklé disperzní soustavy jsou v důsledku velké mezifázové energie termodynamicky nestabilní. Není-li soustava vhodným způsobem stabilizována, probíhají v ní různé procesy, které vedou ke snižování stupně disperzity, až nakonec dojde k rozdělení na makrofáze, tj. k destrukci disperzní soustavy.

11.5.1 *Stabilita heterogenních disperzních soustav*

Pojmem stabilita disperzních soustav se rozumí jejich schopnost bránit se průběhu procesů, které vedou ke změně jejich struktury, stupně disperzity nebo rozdělení částic podle velikosti. Je ovlivněna řadou faktorů k nimž patří i typ, skupenství a složení disperzního podílu i disperzního prostředí, stupeň disperzity nebo koncentrace disperzních částic.

Stabilita disperzních systémů může být posuzována z různých hledisek. Obvykle se posuzuje tzv. **agregátní stabilita**, tj. stálost, s jakou systém zachovává svůj stupeň disperzity a dále tzv. **kinetická stabilita**, tj stálost, s jakou systém zachovává rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli.

11.5.1.1 *Agregátní stabilita koloidních systémů*

Protože u koloidních systémů je disperzní podíl rozptýlen na malé částice (1 nm až 1 μm), má fázové rozhraní velikou plochu a tedy velkou mezifázovou energii, která roste se stupněm disperzity (viz odd. 11.1). Přechod do stavu o nižší disperzitě, a tím i o nižší energii, je tedy spontánní, pokud neexistuje energetická bariéra, která tomu brání. Samovolný přechod koloidních disperzí na hrubě disperzní a poté až na makroheterogenní systémy může probíhat různými mechanismy: růstem částic izotermním převodem látky (tzv. Ostwaldovým zráním), nebo shlukováním částic koagulací, koalescencí nebo slinováním.

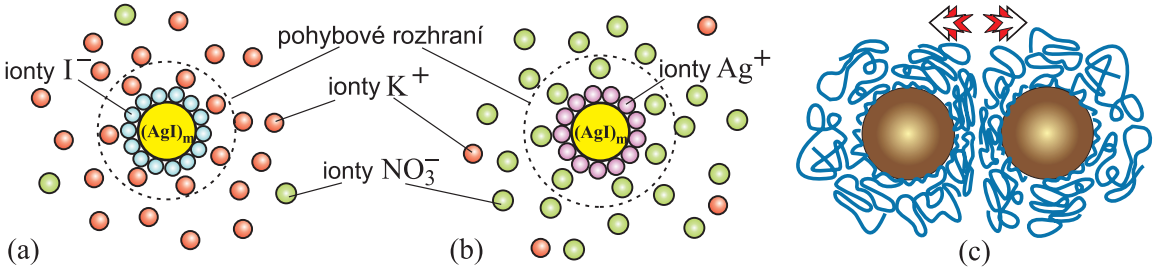
Izotermický převod látky (Ostwaldovo zrání) S tímto jevem jsme se setkali při diskusi o vlivu zakřivení povrchu na tlak páry popř. na rozpustnost (viz Kelvinova rovnice, popř. Ostwaldova-Freundlichova rovnice, odd. 10.2.1), které jsou větší u menších částic než u částic větších, a proto molekuly disperzního podílu difundují disperzním prostředím z menších částic

do větších. Rychlost celého pochodu závisí na rozpustnosti disperzního podílu v disperzním prostředí, na difuzním koeficientu a na mezifázovém napětí. Růst velkých částic na úkor malých však probíhá pomalu, zvláště v případě malé těkavosti disperzního podílu. U soustav, ve kterých se stupeň disperzity mění rychlejším způsobem (agregace), se uplatňuje izotermní převod jen nepatrně. Zjevně probíhá v soustavách, jejichž disperzní částice nemohou vykonávat Brownův pohyb (např. žíhání kovů po mechanickém zpracování, rekrystalizace při přeměně struktury a mineralogického složení hornin). Při technologických pochodech Ostwaldovo zrání sraženin usnadňuje jejich oddělování filtrací a sedimentaci. V běžném životě se s tímto jevem můžete setkat např. na horách – krásný prašan se v důsledku Ostwaldova zrání přemění v hrubozrnný firn.

Agregace disperzních částic Častějším a také podstatně rychlejším mechanismem zániku disperzních soustav než Ostwaldovo zrání je shlukování dispergovaných částic ve větší agregáty, které má na stabilitu koloidních soustav podstatně větší vliv. Částice v disperzi, které vykonávají neustálý tepelný pohyb, se při přiblížení na dostatečnou vzdálenosti vlivem přitažlivých sil v místě dotyku spojují. Ke vznikajícím dubletům se postupně připojují další částice, až agregáty dosáhnou takové hmotnosti, že začnou sedimentovat a systém, který původně obsahoval dispergované částice, přejde na dvoufázový systém sediment–čisté disperzní prostředí. Agregaci lze omezit, případně jí zabránit stabilizací – vytvořením ochranné vrstvy na povrchu disperzních částic. V úvahu připadají dvě možnosti – stabilizace elektrickou dvojvrstvou a sterická stabilizace.

Stabilizace elektrickou dvojvrstvou spočívá v dvojvrstvě, která se vytvoří kolem částic, jejichž povrch může být elektricky nabitý a přitahuje ionty opačného znaménka (protiionty). Při pohybu částice na ní ulpívá část protiiontů difuzní vnější vrstvy, takže se částice navenek jeví jako elektricky nabitá. Všechny částice téže látky v témž disperzním prostředí mají náboj stejného znaménka a proto se při srážce dvou částic uplatní proti adhezním silám odpudivé elektrostatické síly, takže částice se od sebe opět oddálí a ke spojení nedojde.

Jako příklad je možno uvést hydrosol AgI, získaný srážecí reakcí dusičnanu stříbrného a jodidu draselného. Jádro lyofobní částice je tvořeno krystalky AgI. Jestliže bylo při reakci použito přebytku KI, pak se bude adsorbovat pouze jodidový ion, který je schopen tvořit s povrchovými ionty Ag^+ nerozpustnou sloučeninu a povrch krystalku získá záporný náboj; kdyby bylo použito naopak přebytku dusičnanu stříbrného, má částice kladný náboj. K adsorbované vrstvě jodidových iontů je elektrostatickými a adsorpčními silami vázána část protiiontů K^+ tak pevně, že v elektrickém



Obr. 11.7: (a), (b) Stabilizace elektrickou dvojvrstvou, (c) sterická stabilizace

poli se pohybují i s jádrem k anodě (pohybové rozhraní je na obr. 11.7 vyznačeno čárkovaně). Zbývající protiionty tvoří difúzní část dvojvrstvy. Protože elektrostatické přitažlivé síly s rostoucí vzdáleností slábnou, jsou tyto ionty relativně volné, a proto v elektrickém poli migrují ke katodě.

Stabilita lyosolů zajišťovaná elektrickou dvojvrstvou může být ovlivněna řadou faktorů jako přídavkem elektrolytů, koncentrací disperzního systému nebo teplotou. Nejdůležitější je vliv přítomnosti elektrolytů, které zvyšují iontovou sílu a zmenšují tloušťku dvojvrstvy. Většími přídavky elektrolytů může být dvojvrstva stlačena až za pohybové rozhraní, částice se pak při pohybu vůči kapalné fázi jeví jako elektricky neutrální a dochází ke koagulaci.

Sterická stabilizace je zajišťovaná vrstvou molekul, které jsou schopny dostatečně silné adsorpce na povrchu lyofobních částic a současně jsou rozpustné v disperzním prostředí (obr. 11.7 c). Lyofobní částice tak získávají lyofilní povrch, jsou stabilní a nekoagulují. Např. lyosoly je možno vysušit a pak převést zpět na lyosol (mohou se proto přepravovat ve formě sušiny). Těmto požadavkům vyhovují některé makromolekuly a povrchově aktivní látky tvořící asociativní koloidy (viz odd. 11.6).

11.5.1.2 *Kinetická stabilita*

Jiné hledisko je kinetická stabilita, tj. schopnost systému zachovat dané rozdělení koncentrací v gravitačním poli. Sedimentací částic vzniká koncentrační gradient a případně může dojít až k úplnému usazení disperzního podílu. Proti tomu působí difuze a konvekce. Rychlost sedimentace roste s rozměrem částic a rozdílem hustot disperzního podílu a prostředí, rychlost

difuze roste s teplotou, klesá s poloměrem částic. Kineticky nejstálejší jsou tedy pravé roztoky, relativně stálé jsou koloidní systémy a hrubé disperze jsou nestálé.

Stálost disperzních soustav se může pohybovat ve velice širokých mezích od prakticky úplné nestability (doba existence představuje sekundy či zlomky sekund) až po prakticky úplnou stálost (znatelné změny soustavy se projevují až po uplynutí velmi dlouhé doby[3]). Pochody, které v systému probíhají, ale nevedou k viditelným změnám v jeho vzhledu, jsou nazývány **stárnutí**.

11.5.2 *Příprava lyofobních disperzí*

Podle velikosti částic leží soly mezi pravými roztoky a makroskopickými heterogenními soustavami, tj. hrubými disperzemi. Proto je lze připravovat z větších částic **dispergováním**, z pravých roztoků pak **kondenzací**, tj. spojováním jednotlivých molekul. V obou případech je třeba, aby byly přítomny látky schopné stabilizovat vzniklé částice nebo zpomalovat (popř. zastavovat) jejich růst.

11.5.2.1 *Dispergování*

Při rozmělňování hmoty do koloidního stupně disperzity je na zvětšení povrchu, které je podmíněno překonáním kohezních sil, třeba dodat práci; dezintegrace hmoty je tedy provázena přeměnou mechanické, elektrické, chemické nebo zářivé energie v energii povrchovou.

11.5.2.2 *Kondenzace z pravých roztoků*

Koloidně disperzní fáze se v tomto případě připraví buď tak, že se sníží rozpustnost analyticky disperzního podílu, nebo že se rozpuštěná látka převede chemickou reakcí na jinou látku, v daném disperzním prostředí nerozpustnou. Velikost vznikajících částic závisí na koncentraci výchozích roztoků:

- Při velmi nízkých koncentracích stačí stávající přesycení pouze ke tvorbě krystalických zárodků, ale jejich růst je omezen nízkou koncentrací. Vzniká velmi zředěný koloidní systém.

[3] V Královském Institutu v Londýně dosud uchovávají sol zlata, který připravil Faraday v r. 1856.

- Při středních koncentracích jsou dobré koncentrační podmínky pro růst krystalických zárodků a proto vzniká hrubozrnná sraženina.
- Při vysokých koncentracích vzniká velice mnoho krystalizačních zárodků a vysoká viskozita prostředí zpomaluje jejich růst. Vznikají opět částice koloidních rozměrů, tentokrát ve vysoké koncentraci – systém má pastovitý, někdy gelovitý charakter.

11.5.3 *Popis heterogenních koloidních disperzí*

V následujících odstavcích této kapitoly budou popsány vlastnosti různých typů heterogenních koloidních systémů lišících se skupenstvím disperzního prostředí a disperzního podílu:

- systémy s kapalným disperzním prostředím: **lyofobní soly** (lyosoly) s tuhým disperzním podílem, **emulze** s kapalným disperzním podílem a **pěny** – disperze plynů v kapalinách,
- systémy s plynným disperzním prostředím, které jsou označovány jako **aerosoly**, ať je jejich disperzní podíl kapalný nebo tuhý,
- systémy s tuhým disperzním prostředím: **tuhé soly** s tuhým disperzním podílem, **tuhé emulze** s kapalným disperzním podílem a **tuhé pěny**, jejichž disperzní podíl je plyn.

11.5.3.1 *Lyofobní soly*

Lyofobní soly (lyosoly) jsou disperze s kapalným disperzním prostředím a tuhým disperzním podílem, tvořeným částicemi koloidních rozměrů, které jsou v daném disperzním prostředí nerozpustné. Podle toho, je-li disperzním prostředím vodná nebo organická fáze, mluvíme o **hydrosolech** nebo o **organosolech**.

Velikost disperzních částic lyosolů se pohybuje v širokém rozmezí mezi analytickými a hrubými disperzemi. Tím je dána i velká rozmanitost řady jejich vlastností ovlivňovaných stupněm disperzity. Vzhledem k malým rozměrům částic procházejí lyosoly papírovými filtry; jsou však zadržovány materiálem s jemnějšími póry, jimiž analytické disperze procházejí.

Protože difuzní koeficient disperzních částic ve zředěných lyofobních solech je nepřímo úměrný rozměru částic (viz Einsteinova rovnice pro difuzi 9.5), probíhá difuze v lyosolech mnohem pomaleji než v pravých roztocích. V gravitačním poli sedimentují lyosoly většinou velmi pomalu; pro zvýšení sedimentační rychlosti se používají ultracentrifugy (velkou roli hraje nejen rozměr částic, ale i rozdíl hustot disperzního podílu a disperzního prostředí). Protože

rychlosti difuze a sedimentace jsou srovnatelné, ustavuje se u těchto systémů sedimentační rovnováha. Na rozdíl od hrubých disperzí jsou lyosoly čiré; mnohé z nich se vyznačují intenzívním zbarvením. Vykazují silný rozptyl světla. Částice nejsou viditené v optickém mikroskopu, jsou pozorovatelné ultramikroskopem a přímo viditelné v elektronovém mikroskopu. Měření difuzního koeficientu, sedimentační rychlosti, sedimentační rovnováhy v odstředivém poli a rozptylu světla se využívá ke stanovení velikosti disperzních částic lyosolů.

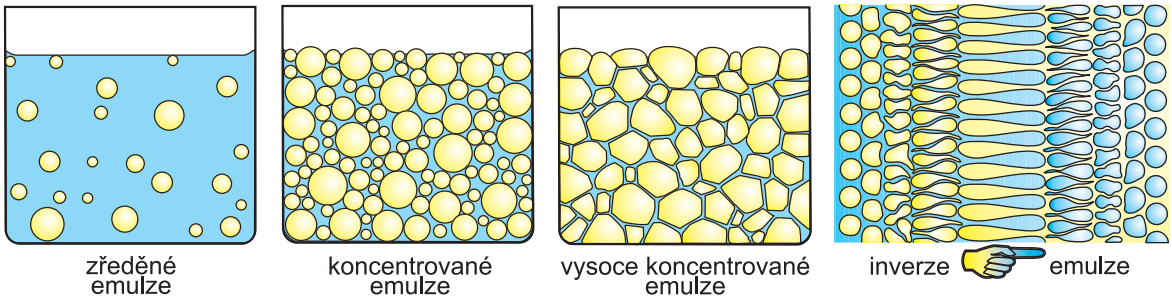
Zředěné lyosoly se při toku většinou chovají jako newtonské tekutiny – hodnota jejich viskozity je nezávislá na rychlostním gradientu. U koncentrovaných lyosolů jsou často pozorovány odchylky od newtonského chování: pseudoplasticita až plasticita, v některých případech naopak dilatance. U lyofobních solů může rovněž docházet ke gelaci za vzniku ireverzibilních gelů. Vznik gelu je snazší, jsou-li disperzní částice anizometrické (viz odd. 11.8).

Částice hydrosolů stabilizované elektrickou dvojvrstvou nesou elektrický náboj stejného znaménka a vykazují tudíž elektrokinetické jevy (odd. 10.3). Z elektroforetických měření lze získat informace o znaménku náboje lyofobních částic, o vlivu elektrolytů přítomných v disperzním prostředí na strukturu elektrické dvojvrstvy a také o tvaru částic. Viskozitu lyosolů ovlivňuje i velikost náboje částic.

Význačnou vlastností lyofobních solů je sklon ke koagulaci, která může vést až k zániku lyofobního systému – vzniku sraženiny. Čerstvé sraženiny jsou tvořeny ultramikroskopickými krystalky – původními částicemi solu, které jsou odděleny tenkým kapalným filmem a jsou drženy adhezními silami. V mnoha případech mohou tyto sraženiny při promývání procházet filtrem, neboť se přeměňují zpět na sol – **peptizují**. K tomuto ději může dojít odstraněním koagulačního činidla někdy pouhým promýváním čistou vodou, v jiných případech přídavkem vhodného peptizátoru (elektrolytu nebo lyofilního koloidu, který stabilizuje lyofobní sol). Stáním, zvláště za vyšších teplot, dochází k rekrystalizaci sraženiny – vznikají větší krystaly (viz izotermický převod, odd. 11.5.1). Tyto rekrystalizované sraženiny se již nedaří peptizovat.

11.5.3.2 *Emulze*

Emulze je disperze kapaliny v kapalném disperzním prostředí. Kapaliny, které spolu vytvářejí emulzi, musí být navzájem nemísitelné nebo omezeně mísitelné (musí se lišit polaritou). V soustavě bývají přítomny látky, schopné zabránit slévání dispergovaných kapiček – **koalescenci**. Velikost kapek u emulzí často přesahuje koloidní rozměry, ale filmy disperzního prostředí mezi kapkami bývají koloidních rozměrů.



Obr. 11.8: Emulze

V praxi se setkáváme s přirozenými i uměle připravenými emulzemi v potravinářském průmyslu, v průmyslu plastických hmot, ve farmacii, kosmetice, v zemědělství a v mnoha jiných oborech. V některých průmyslových odvětvích je tvorba emulze nevítaným jevem (např. při zpracování ropy), neboť znesnadňuje dělení kapalných fází a často zvyšuje viskozitu.

Podle polárnosti disperzního podílu a prostředí se rozlišují emulze, ve kterých je disperzním prostředím polárnější kapalina, tzv. **emulze přímé** (prvního druhu), často označované jako emulze O/V (olej ve vodě, O = olej, značí nepolární fázi bez ohledu na to, zda je olejovité konzistence či nikoliv; V značí polárnější kapalinu, nejčastěji je to voda nebo vodný roztok) a **emulze obrácené** (druhého druhu nebo také V/O, voda v oleji), jejichž disperzním prostředím je nepolární kapalina. Typ emulze je možno určit, např. měřením elektrické vodivosti emulze, která je dána vodivostí jejího disperzního prostředí, podle schopnosti rozpouštět polární nebo nepolární barviva, podle schopnosti emulze mísit se s polárními nebo nepolárními rozpouštědly apod.

Podle koncentrace disperzního podílu se emulze dělí na zředěné, koncentrované a vysoce koncentrované (gelovité), viz obr. 11.8. Ve **zředěných emulzích** zaujímá disperzní fáze max. 2% celkového objemu. Průměr kapiček je zpravidla řádově 10^{-7} m, tedy blízký rozměru koloidních částic. Ke **koncentrovaným emulzím** patří soustavy s nedeformovanými sférickými kapkami, které v monodisperzních systémech mohou dosáhnout koncentrace disperzního podílu až 74 obj.%, což odpovídá nejtěsnějšímu geometrickému uspořádání kulovitých částic. Polydisperzní emulze, kde malé kapénky mohou vyplnit prostory mezi velkými, lze připravit i koncentrovanější. Ve **vysoce koncentrovaných** nebo **gelovitých emulzích** jsou kapky disperzního podílu uloženy tak těsně, že se vzájemně deformují; mají tvar mnohostěnů, oddělených od sebe

tenkými vrstvičkami disperzního prostředí a emulgátoru koloidních rozměrů.

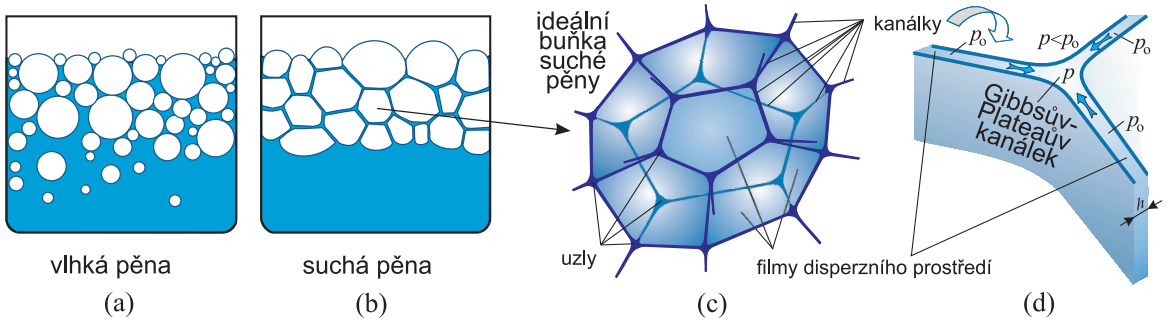
Jako všechny lyofobní koloidní a mikroheterogenní soustavy jsou i emulze agregátně nestálé. Způsob stabilizace závisí na koncentraci emulze. U zředěných emulzí, kde srážky částic nejsou příliš časté, je možná stabilizace elektrickou dvojvrstvou, která se vytváří v důsledku rozdílné rozpustnosti kationtů a aniontů elektrolytu (který je přítomen ve vodné fázi, třeba i jen v nepatrných množstvích) ve vodné a olejové fázi. V koncentrovaných emulzích již nepostačuje stabilizace kapének pouhým elektrickým nábojem, stabilitu je třeba zajistit přidáním vhodné třetí složky, tzv. **emulgátoru**. Vhodný emulgátor se musí hromadit na rozhraní obou fází a vytvářet na rozhraní soudržný, elastický film, který nejeví adhezi k filmům vytvořeným okolo jiných kapiček a při tepelné nebo sedimentační srážce dvou kapiček zabraňuje jejich koalescenci (slévání). Obě tyto podmínky současně splňují asociativní (micelární) koloidy, tj. mýdla a smáčedla, makromolekulární koloidy, např. proteiny, vysokomolekulární sacharidy, a jemné nerozpustné prášky, částečně smáčené oběma fázemi. Povaha emulgátoru určuje nejen stabilitu, ale i typ emulze. Pro všechny kategorie emulgátorů platí obecné pravidlo: Ve stabilizované emulzi je spojité disperzní prostředí tvořeno tou fází, k níž má použitý emulgátor za daných podmínek větší afinitu.

Dojde-li v emulzi k takové změně podmínek, které stabilizují emulzi určitého typu, může dojít k obrácení (inverzi) fází, kdy emulze daného typu přechází na emulzi druhého typu. Příčinou může být buď změna fyzikální nebo chemická reakce, převádějící emulgátor na látku stabilizující opačný typ (známým příkladem inverze fází je stloukání másla, při němž se emulze tuku ve vodě – mléko – mění na emulzi vody v tuku – máslo).

V řadě případů bývají emulze nevítaným jevem a je nutno je odstraňovat. K rozrážení emulzí (oddělení jedné fáze od druhé) je možno použít metod mechanických, elektrických nebo chemických; přitom platí, že koncentrovanější emulze se rozrážejí lépe.

11.5.3.3 *Pěny*

Pěny jsou disperze plynů, nejčastěji vzduchu, v kapalném disperzním prostředí. Částice disperzní fáze jsou zpravidla mnohem větší než u emulzí, často dokonce viditelné pouhým okem, což odpovídá makrodisperzím; avšak tenké přepážky, oddělující jednotlivé bubliny, které mají významný vliv na vlastnosti pěn, jsou koloidních rozměrů, což spolu s velkým rozdílem v hustotách disperzního podílu a disperzního prostředí způsobuje, že se u pěn setkáváme s některými zvláštnostmi, pro něž nenacházíme u ostatních disperzních soustav obdobu.



Obr. 11.9: Schema pěny (a) vlhké, (b) suché, (c) buňka suché pěny, (d) Gibbsův-Plateaův kanálek

Experimentálně bylo zjištěno, že zcela čisté kapaliny nepění. Naproti tomu roztoky tvoří za vhodných podmínek téměř v každém případě pěnu, třebaže velmi různé stability s maximem pěnivosti při středních koncentracích. Podle koncentrace disperzního podílu jsou rozlišovány vlhké a suché pěny.

Vlhké pěny jsou obdobou koncentrovaných emulzí. Obsahují bubliny plynu kulovitého tvaru, oddělené silnější vrstvou kapaliny (obr. 11.9a). Vlhké pěny jsou kineticky nestabilní. Vlivem gravitace ztrácejí disperzní prostředí a přecházejí na suché pěny, při čemž se celkový objem pěny mění jen málo.

U **suchých pěn** zaujímá plynný podíl i více než 90 obj.%. Velký podíl plynné fáze a vzájemné stlačování způsobuje, že bubliny zde nemají kulový tvar, ale tvar mnohostěnů (obr. 11.9b,c), jejichž stěnami jsou tenké filmy disperzního prostředí, které tvoří spojitou strukturu.

Na styku tří stěn buněk pěny, které svírají úhel přibližně 120°, se vytvářejí tzv. Gibbsovy-Plateauovy kanálky (obr. 11.9d), vyplněné disperzním prostředím. Povrch kanálku má složitý konkávní tvar. Projevují se zde kapilární jevy, spojené se zakřivením povrchu v místech styku tří filmů i v obasti kontaktu tenkých vrstev s makrofází. Pod zakřiveným povrchem kanálku je tlak v kapalině nižší o Δp, jehož hodnota je dána Laplaceovou rovnicí (10.18). Tím dochází k odsávání kapaliny z plochých částí do vydutých, což způsobuje samovolné ztenčování přepážek. Vrcholy sousedních polyedrů (mnohostěnů) se stýkají v tzv. uzlu, do kterého ústí čtyři kanálky. Kanálky a uzly vytvářejí soustavu, po které se může uskutečňovat přenos disperzního prostředí, zejména jeho stékání působením gravitační síly.

Stabilitu pěn, podobně jako u emulzí, ovlivňují hlavně látky, které se ve zvýšené míře hromadí na fázovém rozhraní kapalina-plyn, tzv. pěnotvorná činidla, (mýdla a detergenty, proteiny,

různé polymery, barviva, sacharidy, nebo prášky, hromadící se na rozhraní kapalina/plyn).

Tvorba pěn i pěny samotné mají důležité průmyslové uplatnění. Při úpravě rud flotací se částice rudy shromažďují v husté pěně na povrchu, z níž se získává koncentrát daného nerostu. Z roztoků lze oddělovat rozpuštěné povrchově aktivní nečistoty napěněním a pak odstraněním pěny (povrchově aktivní látky přecházejí do pěny). Vysoce stabilní pěny se uplatňují zejména při hašení požárů. Nemalý význam mají pěny i v potravinářském průmyslu a při využití pracích a čisticích prostředků.

Při mnoha technologických procesech je však tvorba pěny nežádoucí – při destilaci, při míchání roztoků nebo při transportu kapalin, v mikrobiologických výrobách apod. se někdy vytvářejí vydatné pěny, které znesnadňují průběh procesu a je třeba je uměle odstraňovat. Podle druhu a objemu pěny se k rozrušení vzniklé pěny nebo zamezení její tvorby využívají buď metody fyzikální (hlavně změna teploty, jak silné ohřátí tak silné ochlazení, změna tlaku, ozáření i mechanické působení; úplnou destrukci pěny způsobí její vysušení) nebo metody chemické, při nichž se do soustavy zavádějí povrchově aktivní látky, které vytěsňují pěnidlo z adsorpčního filmu a vytvářejí méně stálé pěny.

11.5.3.4 *Soustavy s plynným disperzním prostředím (aerosoly)*

Disperzní soustavy s plynným disperzním prostředím se nezávisle na skupenském stavu disperzního podílu nazývají aerosoly a to i v případech, kdy jejich stupeň disperzity je nižší než koloidní. Je-li disperzní podíl kapalný (kapky o rozměrech 10^{-8} až 10^{-5} m), označují se aerosoly jako **mlhy**; soustavy s tuhým disperzním podílem jako **dýmy** (vysoký stupeň disperzity – částice 10^{-9} až 10^{-5} m) nebo **prachy** s částicemi většími než 10^{-5} m. Mlhy patří většinou mezi těkavé aerosoly, dýmy, prachy a i některé mlhy jsou aerosoly netěkavé. Někdy vznikají komplexnější systémy, tzv. **smogy**, tvořené plynným disperzním prostředím a pevnými částicemi, na nichž je nakondenzována kapalina nebo kapičkami mlhy, které jsou obaleny pevnými částicemi.

Přírodní aerosoly – oblaka a mlhy – mají velký význam v meteorologii a zemědělství, neboť určují srážky a do značné míry podmiňují klima jednotlivých oblastí; déšť, sníh, bouře, duha jsou určovány přítomností aerosolů v atmosféře. Také v biologii mají aerosoly významnou funkci: rostlinný pyl, spóry bakterií a plísní se v přírodě přenášejí ve formě aerosolů. V některých případech jsou aerosoly záměrně připravovány, např. při zplyňování tuhých nebo kapalných paliv nebo při nanášení barev a laků, v zemědělství (rozprašování insekticidů, fungicidů a herbicidů), v lékařství apod., ale jejich vznik bývá nejčastěji nežádoucím jevem (např. šíření alergenů).

Metalurgické a chemické závody vypouštějí do vzduchu obrovská množství dýmu, který znečišťuje okolní prostředí a škodlivě působí na lidské zdraví. V přítomnosti vodní páry v ovzduší, která kondenzuje na povrchu pevných částic, se vytvářejí tzv. smogy, které špatně sedimentují a koagulují. Rovněž ve výrobě se tvoří aerosoly. Ve všech provozech, které zpracovávají práškovité materiály, zvyšuje vznikající prach opotřebení strojů, vytváří nehygienické pracovní podmínky a za určitých podmínek ohrožuje bezpečnost provozu (např. uhelný prach v dolech). S dýmem a prachem se někdy ztrácejí cenné látky. Protože přirozená koagulace ani sedimentace obvykle k odstranění takových aerosolů nestačí, je nutno je rozrušovat uměle (změnou rychlosti a směru proudu aerosolu v odstředivých odlučovačích, filtrací, působením ultrazvuku, působením elektrického pole o vysokém napětí).

Částice aerosolu nejsou obklopeny kapalinou, ale plynem, a na disperzních částicích se proto nemůže tvořit elektrická dvojvrstva. Za určitých podmínek mohou však být elektricky nabité. Jejich náboj není obvykle velký a není stejného znaménka u všech částic. Umělé nabití částic nábojem stejného znaménka sice zabraňuje jejich agregaci při srážkách, ale vlivem odpudivých elektrostatických sil se zvýší počet nárazů částic na stěny nádoby, kde se obvykle usazují. Aerosoly jsou tedy obvykle agregátně nestálé systémy. I když mají při velké disperzitě dostačující sedimentační stabilitu, vždy v nich probíhá koagulace, která není příliš rychlá jen díky tomu, že koncentrace disperzních částic je většinou o několik řádů nižší než u lyosolů. Nejméně stálé jsou aerosoly s nejhrubšími částicemi, které rychle sedimentují a aerosoly s nejjemnějšími částicemi, které nemohou dlouho existovat v důsledku intenzivního tepelného pohybu, vedoucího ke srážkám a tvorbě agregátů.

11.5.3.5 *Soustavy s tuhým disperzním prostředím*

Soly s tuhým disperzním prostředím se chovají jako tuhé látky, i když přítomnost částic disperzního podílu (může být tuhý, kapalný i plynný) v tuhé látce obvykle značně mění vlastnosti takového systému (zvláště mechanické a optické). Jsou velmi stabilní, neboť tepelný pohyb i projevy termodynamické nestability jsou značně omezeny vlastnostmi disperzního prostředí. K jejich koagulaci může dojít jen v polotuhém stavu nebo v tavenině. Při vyšších teplotách, kdy je umožněna difuze drobnými trhlinkami a škvírami v krystalech, může v některých tuhých solech probíhat převod látky z malých částic disperzní fáze do větších, čímž se snižuje stupeň disperzity systému.

Tuhé soly mají velmi výraznou schopnost rozptylovat světlo[4]. Systémy s průzračným disperzním prostředím mohou být studovány pomocí ultramikroskopu.

Soustavy s **plynným disperzním podílem** (tuhé pěny) mohou být umělé, např. pěnová skla a pěnové betony, pěnové plasty, tuhé houbovité materiály na bázi polymerů a z potravinářských produktů např. pekařské výrobky nebo zmrzlina, i přírodní, jako je např. pemza, velmi lehká pórovitá hornina vulkanického původu. Jiným příkladem mohou být modrá peříčka některých ptáků (např. sojčí pírka) – disperze velmi jemných bublinek plynu v rohovitých částech pírek.

Systémy s **kapalným disperzním podílem**, které lze analogicky označovat jako tuhé emulze, jsou poměrně vzácné (např. tzv. černý fosfor, který se připravuje dispergováním kovové rtuti v roztaveném fosforu).

Systémy **pevným disperzním podílem** se často vyskytují v přírodě a mnohdy se uměle připravují v průmyslovém měřítku. Mají velký význam pro sklářství, keramický, metalurgický a fotografický průmysl. Nejznámějším příkladem jsou disperze vznikající působením světla na halogenidy stříbra. Zbarvení skla je vyvoláno rozptýlenými částicemi kovů nebo jejich sloučenin, obvykle koloidního stupně disperzity (např. známé rubínové sklo obsahuje jako disperzní podíl vysoce dispergované zlato, jehož obsah kolísá od 0,01% (růžové sklo) do 0,1% (jasně rudé sklo). Rozměr částic bývá 4 až 30 nm. Stejným způsobem vznikají také smalty, které v tuhém disperzním prostředí, jímž je obvykle bezbarvé sklo, obsahují rozptýlené částice nějakého kalicího prostředku (oxid cíničitý, titaničitý, zirkoničitý, antimonitý, kryolit, kazivec). Velmi důležité soustavy tohoto typu jsou heterogenní slitiny, k nimž náleží většina technických kovů. Také zbarvení některých přirozených i umělých drahokamů a polodrahokamů je vyvoláno přítomností tuhých částic (obvykle oxidů různých kovů) koloidního stupně disperzity. Zajímavým zástupcem těchto koloidních soustav je modrá kamenná sůl, vyskytující se v přírodě. Příčinou jejího zbarvení je přítomnost nepatrného množství (0,0001%) kovového sodíku koloidně dispergovaného v krystalech NaCl.

[4]Od minerálu opálu je pro intenzivní rozptyl světla na částicích souměřitelných s vlnovou délkou světla odvozen termín **opalescence**.

11.6 *Micelární (asociativní) koloidy*

Některé nízkomolekulární látky ve vhodných rozpouštědlech tvoří za nízkých koncentrací pravé roztoky, ale při větších koncentracích se shlukují do útvarů koloidní velikosti. Molekuly těchto látek mají tzv. polárně-nepolární neboli amfipatickou (amfifilní) strukturu. To znamená, že obsahují skupiny, které svou velkou afinitou k rozpouštědlu zaručují značnou rozpustnost (lyofilní část molekuly), a druhá, lyofobní část molekuly, je sama o sobě v daném prostředí nerozpustná. Ve většině případů se jedná o povrchově aktivní látky (v dalším označované zkratkou PAL) rozpustné ve vodě, jejichž molekuly obsahují silně hydrofilní polární skupinu a dostatečně dlouhý uhlovodíkový řetězec.

Látky, jejichž lyofilní skupiny elektrolyticky disociují, jsou označovány jako ionogenní. Aniontové PAL disociují za vzniku povrchově aktivních aniontů. Nejvýznamnějšími představiteli této skupiny jsou alkalické soli vyšších mastných kyselin (přirozená mýdla). Kationtové PAL tvoří při disociaci ve vodě povrchově aktivní kationty. Jsou známy i amfoterní micelární koloidy, u nichž náboj micely závisí na pH. Rozpustnost PAL ve vodě klesá s délkou uhlovodíkového řetězce.

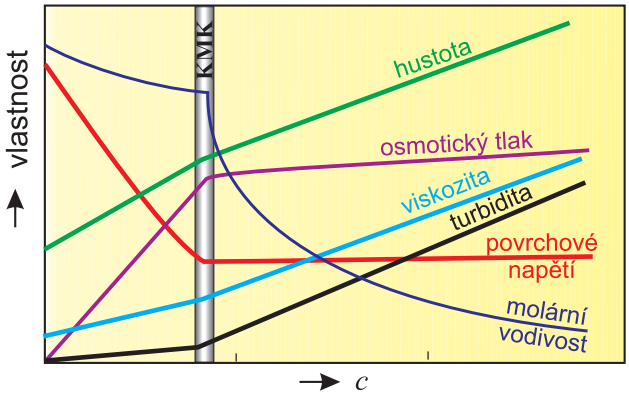
Amfipatické neionogenní PAL, neschopné elektrolytické disociace, se obvykle skládají z dlouhého uhlovodíkového řetězce s několika polárními, ale neionogenními skupinami na konci, které zajišťují rozpustnost těchto sloučenin.

11.6.1 *Kritická micelární koncentrace*

V roztoku amfifilních molekul dojde při určité koncentraci roztoku, označované jako **kritická micelární koncentrace** (KMK), k agregaci molekul do útvarů koloidní velikosti, nazývaných **micely**. KMK není vysoká, pro různé PAL kolísá v rozmezí 10^{-5} až $10^{-3}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$.

Při kritické micelární koncentraci se v důsledku vzniku micel mění směrnice koncentračních závislostí mnohých fyzikálně-chemických vlastností roztoků PAL. Na obr. 11.10 je schematicky ukázán průběh některých fyzikálně-chemických vlastností v závislosti na koncentraci. Hodnota KMK je dána průsečíkem koncentračních závislostí, získaných při vysokých a nízkých koncentracích. Protože vlastnosti systému jsou tvorbou micel ovlivňovány různým způsobem, nemusí být hodnoty KMK stanovené z koncentračních závislostí různých veličin úplně shodné.

Povrchové napětí vodných roztoků PAL se s rostoucí koncentrací prudce zmenšuje až do KMK a pak se již téměř nemění. Koncentrace neasociovaných povrchově aktivních molekul při



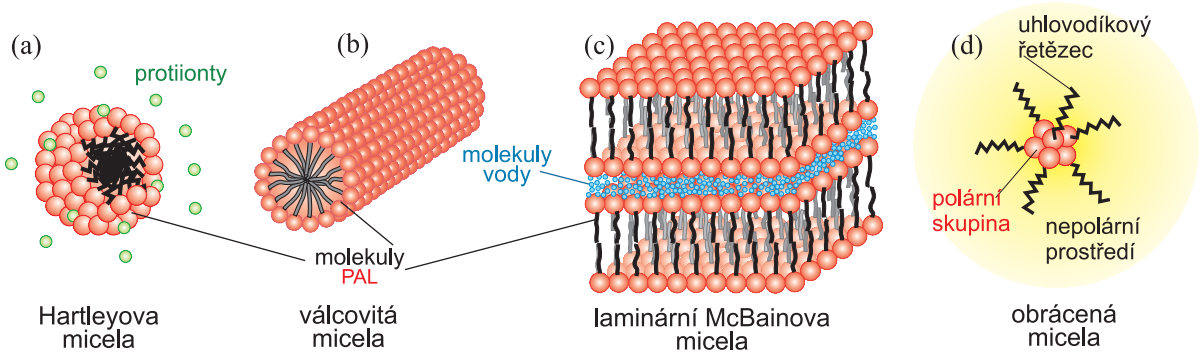
Obr. 11.10: Koncentrační závislost fyzikálních vlastností roztoků koloidních PAL

zvyšování koncentrace roztoku zůstává totiž prakticky konstantní, neboť se veškerá přidávaná látka spotřebuje na tvorbu micel, které již nejsou povrchově aktivní.

Molární elektrická vodivost nejprve mírně klesá, stejně jako u silných elektrolytů. Dosažení KMK je charakterizováno prudkým poklesem. I když iontová vodivost vznikajících micel je větší než iontová vodivost primárních iontů, výsledná vodivost s postupující tvorbou micel prudce klesá, protože část elektrické dvojvrstvy, kterou vytvářejí kolem nabité micely protiionty, na micele ulpívá (z experimentů plyne, že 60 až 90%). Tím protiionty ztrácejí schopnost samostatného pohybu a nemohou přispívat k vodivosti systému. V důsledku toho celková molární vodivost, která je součtem iontových vodivostí micely a volných protiiontů, klesá.

Osmotický tlak se pod KMK řídí alespoň přibližně van't Hoffovou rovnicí – je úměrný koncentraci roztoku. Nad kritickou micelární koncentrací stoupá mnohem pomaleji, neboť přidávaná látka se nyní rozpouští ve formě velkých agregátů – micel.

Při KMK se mění i *optické vlastnosti* systému. Intenzita rozptylu světla na jednotlivých malých molekulách pod KMK je velmi malá, zatímco nad KMK dochází ke značnému rozptylu světla na micelách koloidní velikosti. Měřením rozptylu světla je možno určit i agregační číslo micel, stupeň asymetrie částic a hodnotu náboje micel. Na velikost a tvar micel v hydratovaném stavu je možno usuzovat i z výsledků měření *rychlosti difuze*. Také koncentrační závislost *hustoty* a *viskozity* vykazují zlomy, i když nepříliš výrazné.



Obr. 11.11: Struktura a tvar micel

11.6.2 *Struktura, velikost a tvar micel*

Ve vodném prostředí tvoří jádro micely navzájem propletené uhlovodíkové řetězce molekul PAL; jejich polární skupiny jsou rozmístěny na vnějším povrchu micely. Tím je dosaženo minimálního styku mezi molekulami vody a hydrofobní částí molekuly. Za základní příčinu vzniku agregátů z uhlovodíkových řetězců ve vodných roztocích jsou považovány velké přitažlivé (kohezní) síly mezi molekulami vody, které jsou daleko vyšší než vzájemná přitažlivost uhlovodíkových řetězců i přitažlivost mezi molekulami vody a uhlovodíkovými řetězci. Molekuly vody jakoby „vytěsňovaly“ uhlovodíkové řetězce z roztoku, což je spojeno s poklesem Gibbsovy energie soustavy. Jde-li o ionogenní PAL, polární skupiny disociují. Vznikají nabité micely obklopené elektrickou dvojvrstvou tvořenou disociací vzniklými protiionty.

Metodami rozptylu světla bylo dokázáno, že ve zředěných vodných roztocích (nad KMK) vznikají *malé*, tzv. **Hartleyovy micely** (obr. 11.11), kulovité agregáty molekul PAL, jejichž navzájem propletené uhlovodíkové řetězce tvoří jádro micely a jejichž polární skupiny směřují navenek (do vody). Poloměr takového agregátu je přibližně roven délce molekuly PAL. Počet molekul PAL v Hartleyových micelách se nejčastěji pohybuje mezi 50 a 150 a závisí i na fyzikálních podmínkách.

S rostoucí koncentrací roztoku se zvětšuje rozměr micel a uhlovodíkové řetězce se v nich stále více orientují navzájem rovnoběžně. Nejprve se kulovité micely přeměňují ve *válcovité* útvary (jejich vznik byl prokázán měřením rozptylu světla) a při ještě větších koncentracích vznikají *laminární* (**McBainovy**) micely, složené ze dvou vrstev PAL, které jsou k sobě obráceny uhlo-

vodíkovými řetězci a ionogenní skupiny směřují ven. Stavbou připomínají dvojrozměrný krystal. Laminární micely ionogenních PAL mají mnohem menší náboj než micely sférické, neboť při poměrně velké koncentraci, při níž vznikají, klesá disociace ionogenních skupin. Proto se laminární micely ukládají navzájem rovnoběžně, přičemž sousední molekuly jsou k sobě obráceny povrchy, na kterých jsou hydratované skupiny molekul PAL. V důsledku tvorby laminárních micel a jejich charakteristického uspořádání mohou dostatečně koncentrované roztoky přecházet v gel.

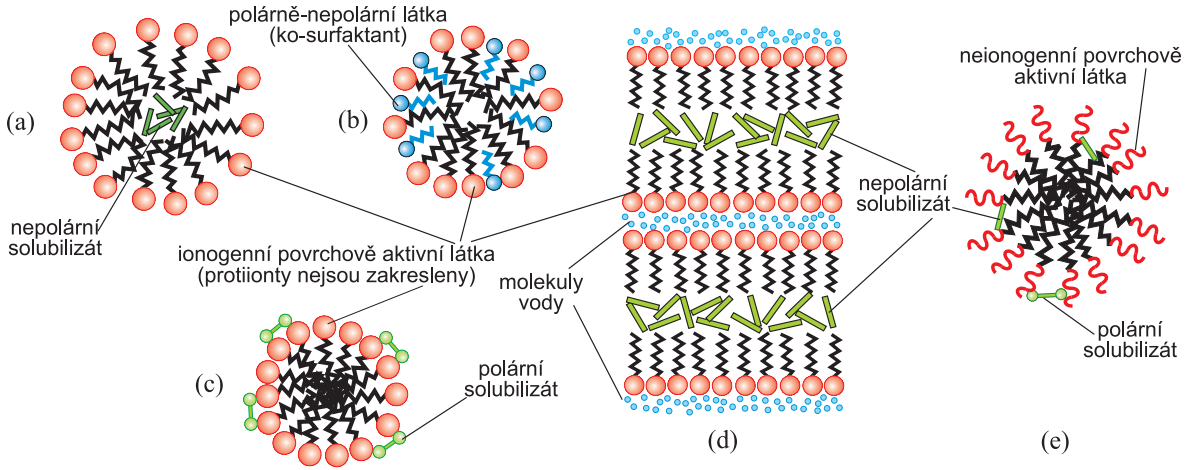
V některých případech se micely mohou tvořit i v nevodném prostředí; vznikají tzv. **obrácené micely**, jejichž jádro tvoří polární skupiny, zatímco uhlovodíkové řetězce směřují ven do nepolárního prostředí. Asociační číslo obrácených micel nebývá větší než 10; KMK bývá obtížně definovatelná, neboť přechod z pravého roztoku na koloidní nastává v poměrně širokém intervalu koncentrací.

V některých rozpouštědlech, např. v methyl- nebo ethylalkoholu, tvoří PAL obvykle pravé roztoky v celém rozsahu koncentrací. Polárnost alkoholu leží mezi vodou a uhlovodíky a proto může alkohol být rozpouštědlem jak pro polární, tak i pro nepolární části molekul PAL.

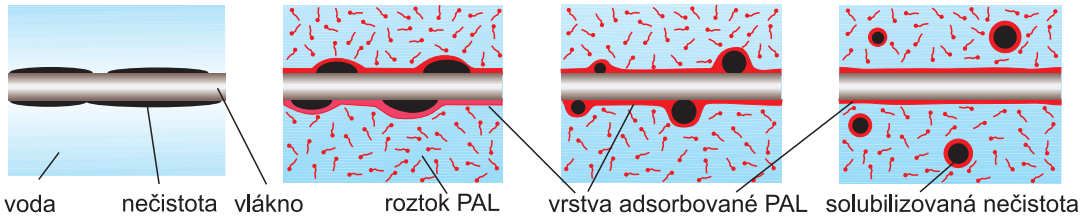
11.6.3 *Solubilizace*

Významnou vlastností micelárních koloidů, která souvisí se stavbou jejich micel, je **solubilizace** – schopnost rozpouštět i látky v čistém disperzním prostředí nerozpustné. Mechanismus solubilizace může být různý. Nepolární látky se rozpouštějí v jádru micely (obr. 11.12a). Molekuly, které mají polární i nepolární část (alkoholy, aminy) se rozmísťují v micelách tak, že jejich uhlovodíkové řetězce směřují dovnitř micel a polární skupiny do vodné fáze (obr. 11.12b). Solubilizace polárních látek probíhá na povrchu micely nebo v těsné blízkosti povrchu (obr. 11.12c). U neionogenních PAL, které obsahují polyoxyethylenové skupiny, se molekuly solubilizátu (např. fenolu) rozmisťují v okrajových částech micel mezi zohýbanými oxyethylenovými řetězci (obr. 11.12e) a tvoří patrně vodíkovou vazbu s etherovým atomem kyslíku. Při solubilizaci roste hmotnost micel PAL nejen v důsledku zabudování molekul solubilizátu do micely, ale také proto, že solubilizací se zvětší objem hydrofobního jádra a musí se tedy zvětšit i počet molekul PAL tvořících micelu. V laminárních micelách vstupuje organická látka do micely, rozmisťuje se mezi uhlovodíkovými konci molekul a tím se vrstvy molekulových řetězců od sebe oddalují (obr. 11.12d).

Solubilizace má velký praktický význam. Při **detergenci** (praní znečištěných povrchů působením PAL) se ze zředěného vodného roztoku molekuly PAL nejprve adsorbují na povrchu



Obr. 11.12: Solubilizace (a), (b), (c) malými micelami, (d) laminárními micelami, (e) neionogenními micelami



Obr. 11.13: Průběh odlučování nečistoty od textilního vlákna působením vodného roztoku PAL

pevné látky a olejovité vrstvy, která, případně s dalšími nečistotami, přilíná k povrchu pevné látky. Tím se mění velikost smáčecího úhlu, olejovitá vrstva spolu s nečistotou se pak postupně sbaluje, uvolňuje a nakonec přechází do roztoku, kde je solubilizována do micel; povrch solubilizované nečistoty má pak hydrofilní charakter a nemůže se zpět připoutat k čistému povrchu. Vhodný detergent tedy musí být schopen difundovat do čištěné hmoty (např. do textilních vláken), dobře smáčet její povrch, převést nečistoty do objemové fáze a solubilizovat je.

Orientování a koncentrování molekul solubilizovaných v micelách může vést k podstatné

změně kinetiky chemické interakce solubilizovaných molekul mezi sebou i jejich interakcí s látkami rozpuštěnými v disperzním prostředí. Toho se využívá při **micelární katalýze**. Solubilizace má důležitou úlohu také při **emulzní polymeraci** nenasycených uhlovodíků při syntéze latexů. Polymerace probíhá v micelách, obsahujících solubilizovaný uhlovodík. Solubilizace nachází uplatnění i ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu, při výrobě herbicidů, insekticidů, fungicidů atd.

V systémech s nepolárním prostředím, kde vznikají micely s hydrofilním jádrem a hydrofobním povrchem, dochází k tzv. obrácené solubilizaci. Toto koloidní rozpouštění vody v oleji v přítomnosti PAL se významně uplatňuje v potravinářském průmyslu.

11.7 *Koloidní roztoky makromolekul*

Vysokomolekulární látky se ve vhodném rozpouštědle samovolně rozpouštějí za vzniku termodynamicky stálých pravých roztoků, jejichž částice koloidních rozměrů jsou tvořeny jednotlivými molekulami velkých rozměrů – makromolekulami. Jsou to tedy útvary vázané chemickými valenčními silami.

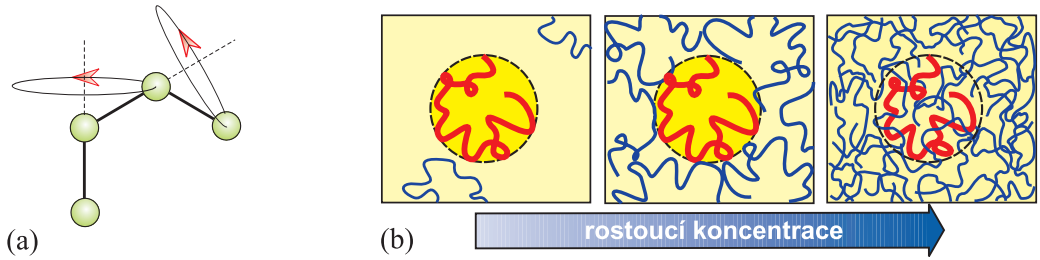
11.7.1 *Něco o makromolekulách*

Rozměry makromolekul jsou ve srovnání s běžnými molekulami značné (např. molekula ethanu má délku několik desetin nm, lineární molekuly kaučuku a celulózy 400 až 800 nm) a jejich molární hmotnost bývá alespoň 10 až 15 kg/mol.

Vlastnosti vysokomolekulárních látek závisejí nejen na rozměrech, ale i na tvaru a struktuře molekul. Podle *tvaru makromolekul* jsou vysokomolekulární látky rozdělovány do několika skupin, mezi nimiž jsou možné různé přechodné typy: **lineární polymery, větvené polymery, nekonečné síťovité struktury** nebo **globulární (korpuskulární) makromolekuly**. Koloidní roztoky mohou tvořit pouze lineární polymery a z trojrozměrných ty, které mají molekuly omezených rozměrů – globulární makromolekuly. Trojrozměrné síťovité molekuly bez prostorového omezení nemohou samovolným rozpouštěním přejít na samostatné disperzní částice koloidních rozměrů; může však do nich pronikat kapalina při zachování spojitosti struktury. O tom, v kterém rozpouštědle se vysokomolekulární sloučenina rozpouští, rozhoduje polarita: sloučeniny se silně polárními skupinami se rozpouštějí ve vodě nebo ve vodných roztocích elektrolytů, nepolární sloučeniny se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech.

Vysokomolekulární látky mohou být jak *anorganické* (např. amorfní síra, selen, křemičitany, slída, grafit, diamant, křemík) tak *organické*. Organické mohou být *přírodní* (bílkoviny, vyšší polysacharidy, přírodní kaučuk a pryskyřice), *deriváty přírodních vysokomolekulárních látek* (deriváty celulózy, bílkovin, kaučuku) i *syntetické* (polymerační produkty).

Chování makromolekul v roztocích záleží na tom, zda makromolekula obsahuje skupiny schopné elektrolytické disociace, tj. zda jde o neelektrolyt či elektrolyt.

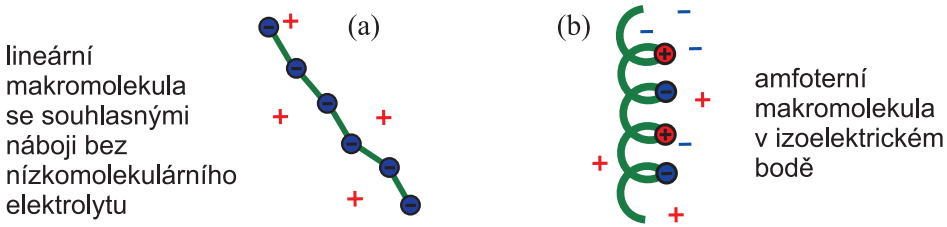


Obr. 11.14: (a) Intramolekulární rotace (b) Struktura různě koncentrovaných roztoků polymerů. Čárkovaná čára značí hranici domény klubka; mezery mezi řetězci jsou vyplněny molekulami rozpouštědla

11.7.2 *Roztoky vysokomolekulárních neelektrolytů*

Vlivem tepelného pohybu jednotlivých částí (segmentů) nebo působením vnějších sil (např. střižného napětí vyvolaného rychlostním gradientem v tekoucím roztoku) může molekula lineárního polymeru v roztoku měnit svůj tvar. Makromolekulární řetězce se tepelným pohybem (otáčivost členů uhlíkového řetězce kolem spojnic se sousedními uhlíky, viz obr. 11.14) zkrucují v neuspořádané chomáčovité útvary – **makromolekulární klubka**.

Ve *zředěných roztocích* jsou makromolekuly od sebe dostatečně vzdálené, takže každé makromolekulární klubko je obklopeno jen molekulami rozpouštědla. Stupeň svinutí makromolekulárního klubka v roztoku závisí na afinitě segmentu makromolekulárního řetězce k rozpouštědlu, která je výsledkem tří dílčích interakcí: interakcí polymer–polymer, polymer–rozpouštědlo a interakcí mezi molekulami rozpouštědla. V tzv. **dobrých rozpouštědlech** se makromolekula snaží vystavit působení rozpouštědla co nejvíce svých částí. Střední vzdálenost konců a tedy i objem klubka se zvětšuje, proniká do něj další rozpouštědlo – klubko botná. Ve **špatných rozpouštědlech** je klubko více svinuté, protože dochází spíše k vytváření kontaktů mezi jednotlivými segmenty makromolekuly než k jejich styku s molekulami rozpouštědla. Rozpouštědla, v nichž jsou vzájemné interakce vyrovnané, se nazývají **indiferentní** neboli **theta-rozpouštědla** (řetězce makromolekul se chovají jakoby byly tvořeny pouze hmotnými body, při náhodném setkání si navzájem nepřekážejí ani spolu neinteragují). Takového chování se dosáhne jen za určitých podmínek. Kvalita rozpouštědla se mění s teplotou – theta podmínky pro danou dvojici polymer-rozpouštědlo existují při jediné teplotě, tzv. theta-teplotě. Při vyšších teplotách se klubko rozvine, pod touto teplotou klubko svůj objem zmenšuje. V *koncentrova-*



Obr. 11.15: Tvar lineárních polyelektrolytů v roztoku

nějších roztocích přichází mnoho článků řetězce do styku s články jiných vysokomolekulárních řetězců přítomných v roztoku. Jednotlivé řetězce jsou pak propleteny a počet kontaktů mezi segmenty různých makromolekul roste s koncentrací. Po dosažení kritické (často malé) koncentrace polymeru z nich mohou vznikat reverzibilní gely (viz odd. 11.8).

11.7.3 *Roztoky vysokomolekulárních elektrolytů (polyelektrolytů)*

Lineární makromolekuly, které obsahují pouze náboje stejného znaménka, se jen nesnadno a v malé míře svinují v klubka a ve zředěných roztocích existují spíše ve formě nataženého řetězce (obr. 11.15a). To je způsobeno velkými odpudivými silami mezi souhlasně nabitými skupinami. Odpudivé účinky elektrostatických sil do jisté míry zeslabují disociací vzniklé protiionty. Je-li do roztoku přidán nízkomolekulární elektrolyt, stoupá iontová síla roztoku, iontová atmosféra kolem nabitých skupin se stlačuje a může se více uplatnit vliv tepelného pohybu na svinutí makromolekuly v klubko. Již malými přídavky elektrolytu se původně natažený řetězec svinuje.

U amfoterních makromolekul současně existují kladné a záporné náboje, které na sebe působí přitažlivými silami. Řetězec se svinuje do útvaru, jehož podoba je určena způsobem střídání nábojů podél řetězce (v případě pravidelného střídání může vzniknout šroubovice – viz obr. 11.15b). Nízkomolekulární ionty opět odstiňují vliv nabitých skupin makromolekuly na její tvar; přídavkem elektrolytu se i v tomto případě přiblíží řetězec normálnímu stupni svinutí, charakteristickému pro nenabitou makromolekulu (např. fibrilární proteiny). Nejvhodnější podmínky pro svinutí makromolekuly do tvaru spirály jsou v okolí izoelektrického bodu[5].

[5] Amfoterní molekuly (bílkoviny) mají při *vysokých* pH disociovány jen kyselé skupiny. Slabě zásadité skupiny

Složením bílkovinného řetězce o definované sekvenci aminokyselin do kompaktního útvaru, který obsahuje také spirálové úseky vznikají trojrozměrné globulární proteiny. Globulární makromolekuly se v roztoku chovají jako tuhé částice podobně jako částice lyofobních solů.

11.7.4 *Vlastnosti roztoků makromolekul*

Roztoky makromolekul se stabilitou podobají pravým roztokům. Aby došlo k vyloučení další fáze, je nutno snížit vhodným zásahem rozpustnost polymeru (změnou teploty, přídavkem třetí složky – špatného rozpouštědla nebo elektrolytů ve velké koncentraci, u globulárních proteinů denaturací – změnou ve struktuře makromolekuly).

Mnoho vlastností roztoků vysokomolekulárních látek závisí na molární hmotnosti. Její stanovení je proto důležitou součástí studia i kontroly jak přirozených tak syntetických polymerů.

Difuzní koeficient makromolekul v roztocích není příliš velký (vzhledem k jejich velkým rozměrům). Měření difuzního koeficientu v kombinaci s měřením *sedimentační rychlosti* se využívá ke zjišťování molárních hmotnosti (např. bílkovin). K tomuto účelu se často měří také *sedimentační rovnováha* v dostatečně silném odstředivém poli. V gravitačním poli jsou roztoky polymerů vzhledem k malému rozdílu v hustotách rozpuštěné látky a rozpouštědla obvykle sedimentačně stálé.

Osmotický tlak je měřitelný jak u roztoků vysokomolekulárních neelektrolytů i elektrolytů, jsou-li připraveny v dostatečně vysoké koncentraci. Z naměřených hodnot osmotického tlaku

---

nedisociují a makromolekula je nabita záporně

$$(NH_2)_x R(COOH)_y + y\,OH^- \;\rightarrow\; (NH_2)_x R(COO^-)_y + y\,H_2O$$

Naopak při *nízkých* pH disociují jen zásadité skupiny a náboj makromolekuly je tedy kladný

$$(NH_2)_x R(COOH)_y + x\,H^+ \;\rightarrow\; (NH_3)^+_x R(COOH)_y$$

Při *středních* hodnotách pH disociují částečně oba typy skupin a tak vznikají obojetné ionty (amfiionty, zwitterionty) s kladně i záporně nabitými skupinami. V tzv. **izoelektrickém bodě** je počet kladných a záporných skupin stejný, takže celkový náboj makromolekuly je nulový

$$(NH_3)^+_m R(COO^-)_m$$

je možno vypočítat nejen molární hmotnost, ale i viriální koeficient, charakterizující interakce makromolekuly s rozpouštědlem.

Rozptyl světla lyofilními koloidními roztoky není tak intenzivní jako u lyofobních koloidních soustav, což je mimo jiné způsobeno malým rozdílem v indexech lomu polymeru a prostředí. Výsledky měření jsou využívány jak ke stanovení molární hmotnosti tak i některých geometrických parametrů částic.

Studium *viskozity* roztoků lineárních polymerů poskytuje informace o tvaru, velikosti a chování makromolekul v roztocích. Viskozita zředěných roztoků je tím větší, čím větší je objem makromolekulárního klubka. V dobrém rozpouštědle se makromolekula snaží přivést do styku s jeho molekulami co nejvíce skupin, a proto se více rozvine a klubko nabývá větších rozměrů. Tím ovšem stoupne viskozita roztoku. Nízká viskozita zředěného roztoku naopak svědčí o tom, že afinita polymeru k rozpouštědlu není příliš velká – makromolekulární řetězec se svíjí do hustšího, menšího klubka. Viskozita koncentrovanějších roztoků je ovlivněna vznikem přechodných asociačních spojů mezi jednotlivými řetězci, takže roste rychleji než s první mocninou koncentrace. Viskozimetrická měření jsou často využívána ke stanovení molární hmotnosti jednotlivých frakcí lineárních polymerů. Viskozita zředěných roztoků globulárních polymerů s kulovitými částicemi se většinou řídí Einsteinovou rovnicí (11.35).

Polyelektrolyty, které obsahují skupiny schopné disociace, vytvářejí při rozpouštění ve vodě elektricky nabité částice, které vykazují *elektrokinetické jevy* (odd. 10.3).

11.8 *Gely*

Gely jsou disperzní systémy, v nichž jsou disperzní částice spojeny do trojrozměrné sítě, která prostupuje disperzním prostředím. Spojité je zde nejen disperzní prostředí, ale i disperzní podíl. Po spojení do síťovité struktury se disperzní částice nemohou nezávisle pohybovat disperzním prostředím. Síly, které působí adhezi disperzních částic, mohou být jak chemického, tak fyzikálního charakteru. Odstraněním disperzního prostředí (vysušením gelu) vzniká systém, který obsahuje pouze disperzní podíl a nazývá se **xerogel** (původní rosolovitý gel se někdy označuje jako **lyogel**, je-li třeba jej odlišit od xerogelu). Disperzní částice, jejichž spojováním vzniká síťovitá struktura gelu, bývají koloidní velikosti; jsou však známy i případy tvorby gelů v mikroheterogenních systémech (např. gely některých silikátů). Gely a proces gelace mají velký význam v lékařství a v biologii, neboť organizmy živočichů a rostlin jsou tvořeny především gely. Gelace vysokomolekulárních látek je důležitý technický proces (např. výroba vláken, aplikace lepidel, zpracování kůží atd.). Rovněž řada pochodů v potravinářství a pekařském průmyslu je založena na tvorbě gelů.

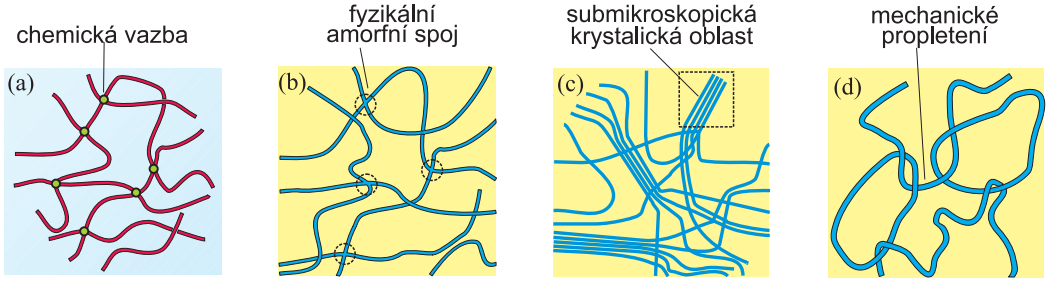
Podle chování příslušného xerogelu ve styku s kapalinami jsou gely rozdělovány do dvou skupin:

- **Gely reverzibilní (elastické)** při vysoušení zmenšují svůj objem a dávají kompaktní xerogely, schopné přecházet opět do původního rosolovitého stavu přijímáním původního disperzního prostředí, popř. jiných kapalin.
- **Gely ireverzibilní (neelastické)** jsou sice při styku s disperzním prostředím schopné určité množství kapaliny adsorbovat, ale do původního stavu se tím nevracejí. Přeměnu ireverzibilního gelu na xerogel nelze tedy uskutečnit.

11.8.1 *Reverzibilní (elastické) gely*

Prostorová struktura reverzibilního gelu je tvořena sítí makromolekulárních řetězců spojených v místech, které se nazývají **uzly, uzlové body** nebo **uzlové oblasti**. Reverzibilní gely mohou vznikat buď z roztoků vysokomolekulárních látek *gelací*, nebo z xerogelů *botnáním*.

Gelací, spojováním molekulárních řetězců v koloidních roztocích, vznikají jak chemicky tak fyzikálně síťované gely. **Chemicky síťované gely** (obr. 11.16a) mohou vznikat vhodně uspořádanou polymerací monomerů nebo z již hotových lineárních polymerů zesíťováním za přítomnosti vhodného síťovacího činidla (např. kaučuk). Struktura gelů s chemickými vazbami



Obr. 11.16: Reverzibilní gely se strukturou vytvořenou (a) chemickými vazbami, (b) fyzikálními amorfními spoji, (c) fyzikálními spoji s krystalickými oblastmi, (d) geometrickým síťováním

je velmi pevná. Xerogely, vznikající jejich vysušením, v rozpouštědlech botnají, ale pouze omezeně – zpět na roztok by je bylo možno převést jedině odbouráním chemických vazeb; tím by se však zrušily i jiné vazby, než ty, které vznikly při gelaci. **Fyzikálně síťované gely** vznikají spojováním úseků polymerních řetězců působením fyzikálních sil (van der Waalsových, polárních sil, vodíkových vazeb) do uzlů, nebo uzlových oblastí, přičemž jedna makromolekula může být zapojena do několika uzlových oblastí. K asociaci mezi jednotlivými řetězci dochází, sníží-li se afinita makromolekulárního řetězce k rozpouštědlu, např. snížením teploty, zvýšením koncentrace nebo zhoršením kvality rozpouštědla. Jestliže je asociace makromolekul nepravidelná, náhodná, vznikají fyzikálním síťováním amorfní gely (obr. 11.16b). Při vzniku gelu se části lineárních makromolekul mohou ukládat rovnoběžně a tím se v těchto oblastech vytváří krystalická mřížka. Vznikají gely, ve kterých se střídají oblasti se strukturou krystalickou (tzv. **krystality**) s oblastmi amorfními (obr. 11.16c). Přechod od amorfního uspořádání ke krystalitům je spojitý. Kromě spojování makromolekulárních řetězců působením fyzikálních sil může docházet ke tvorbě gelů také tzv. **geometrickým síťováním**, tj. mechanickým propletením řetězců v důsledku tepelného pohybu (obr. 11.16d).

Botnání je samovolný děj, při kterém xerogel pohlcuje nízkomolekulární rozpouštědlo za vzniku lyogelu, v němž pohlcovaná kapalina tvoří disperzní prostředí. Objem i hmotnost gelu se přitom zvětšují.

Botnání xerogelu v přebytku kapaliny, které se zastaví ve stadiu lyogelu (v rovnovážném stavu již není pohlcována další kapalina), je tzv. **omezené botnání**. V některých systémech xerogel–rozpouštědlo se botnání nezastaví ve stavu lyogelu, ale za přítomnosti dostatečného

množství rozpouštědla zanikají po dosažení určitého stupně nabotnání styčné body, jednotlivé makromolekuly se uvolňují a přecházejí do roztoku – nastává **botnání neomezené**. Dalšími přídavky rozpouštědla je možno roztok dále ředit. Botnání polymeru v kapalině bývá kvantitativně popisováno **stupněm nabotnání** Q, definovaným jako hmotnost kapaliny pohlcené jednotkou hmotnosti suchého xerogelu, nebo **botnacím tlakem**, což je tlak, kterým je nutno působit na gel, aby se zastavilo botnání. Je-li aplikovaný tlak nižší než botnací tlak, gel botná; při vyšším tlaku než tlak botnací, je již pohlcená kapalina z gelu vypuzována.

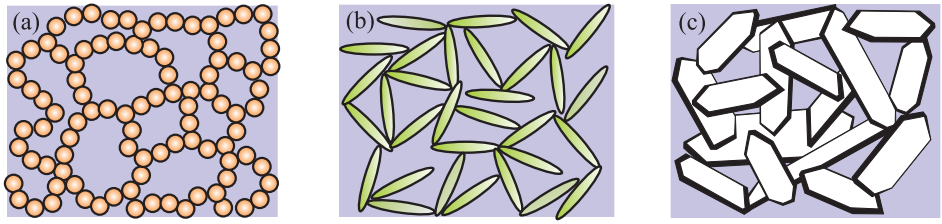
Většina fyzikálně síťovaných gelů je **termoreverzibilní**: gely, které vznikly ochlazením roztoku lze ohřátím převést na roztok. Přechod roztoku na gel a naopak není termodynamicky vratný, jako je tomu u krystalizace a tání čistých látek; nenastává při jediné, přesně určené teplotě. Při ochlazování tuhne koloidní roztok v gel při tzv. **teplotě tuhnutí (bodu gelace)**, při zahřívání gel přechází na sol při tzv. **teplotě ztekucení**, která je pro většinu gelů o 10 až 20 °C vyšší než teplota tuhnutí. Rozdíl, lze vysvětlit tím, že při ochlazování solu vznikají nejprve málo pevné vazby, které se postupně upevňují; aby tyto pevnější vazby byly při převádění gelu zpět na sol zrušeny, je zapotřebí zahřát gel na vyšší teplotu. Obě teploty závisejí na rychlosti chlazení nebo ohřívání i na koncentraci systému. Určení obou teplot je věcí dohody, neboť gelace je postupný proces (zjišťují se např. jako teploty v okamžiku, kdy při naklonění sol nevytéká, resp. gel vytéká ze zkumavky).

11.8.2 *Ireverzibilní (neelastické) gely*

Ve vysušeném stavu mají ireverzibilní gely přibližně stejný objem jako původní lyogely, avšak jsou porézní. Sice nebotnají, ale mohou adsorbovat značné množství kapaliny (např. silikagel).

Ireverzibilní gely vznikají **gelací lyofobních solů**. Při částečném narušení ochranné vrstvy disperzních částic ztrácejí některé části jejich povrchu stabilitu, v důsledku toho se částice vzájemně těmito místy spojují a vzniká prostorová síť, v jejíž mezerách je uzavřeno disperzní prostředí.

Koncentrace disperzního podílu musí dosáhnout určité minimální hodnoty; pod ní je možná jen koagulace. Vzniku gelu napomáhá zmenšení rozměrů částic při konstantní hmotnosti disperzního podílu. Velký význam pro tvorbu gelu má tvar částic. Vznik gelu je snazší, jsou-li částice anizometrické. Na hranách a hrotech jsou nejméně vyvinuty elektrické dvojvrstvy nebo solvátové obaly, takže ke spojování částic dochází právě zde. Kromě toho postačuje pro vznik struktury menší koncentrace disperzního podílu, který tvoří např. jehlicovité (obr. 11.17b) nebo

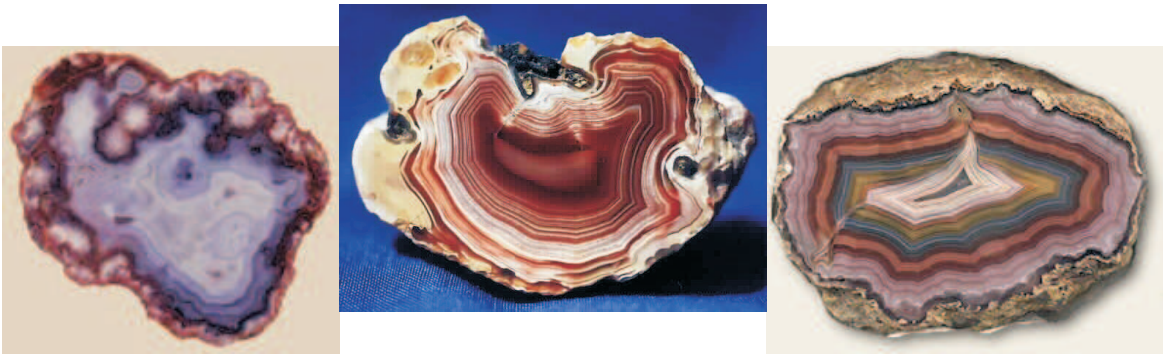


Obr. 11.17: Ireverzibilní gel (a) s izometrickými částicemi, (b) s jehlicovitými částicemi a (c) s destičkovitými částicemi

destičkovité částice, než u solů se sférickými částicemi (obr. 11.17a) a je snazší odlišit podmínky gelace od podmínek koagulace. Destičkovité částice některých hlín (např. kaolinitu) mají různé náboje na plochách a na hranách, což vede k tvorbě struktur označovaných jako „domek z karet“ (obr. 11.17c). Na rychlost tvorby i na vlastnosti vznikajícího gelu může mít značný vliv teplota.

11.8.3 *Vlastnosti gelů*

I když je disperzní prostředí gelů kapalné, mají gely **mechanické vlastnosti** charakteristické pro tuhý stav. Gel je schopen odolávat tečnému napětí až do určité hodnoty, pod kterou se chová jako elastické tuhé těleso. Gely s kovalentními spoji, které obsahují v jednotce objemu malý počet vazeb, jsou obvykle značně elastické. Čím více je vazeb mezi řetězci polymeru, tím menší je možnost změny tvaru makromolekuly a tím rigidnější je vzniklá prostorová síť. Některé gely s fyzikálními spoji a to reverzibilní i ireverzibilní jsou zřetelně **tixotropní**. Jsou-li síly poutající původní disperzní částice do síťovité struktury velmi slabé, je možno gel více nebo méně prudkým protřepáním převést opět na sol, protože mechanickými účinky se poruší slabé vazby mezi částicemi. Necháme-li ztekucený sol stát v klidu, vazby se pomalu obnovují a dochází k nové gelaci. **Elektrická vodivost** gelů, jejichž disperzní prostředí obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, zůstává téměř stejně vysoká jako v odpovídajícím solu. Také **difuzivita** nízkomolekulárních látek v gelu je jen o něco menší než v původním solu, z něhož gel vznikl, ačkoliv při gelaci prudce vzrůstá viskozita soustavy. Malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se pohybují v disperzním prostředí v prostorách mezi síťovím disperzního podílu



Obr. 11.18: Liesengangovy obrazce v přírodě

téměř stejně rychle jako v solu. Díky síťovité struktuře není difuzivita nízkomolekulárních iontů v gelech téměř ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekcemi[6].

Většina gelů vyskytujících se v rostlinách a v živočišném těle vykazuje **anizotropii**, která je dána podmínkami tvorby těchto gelů. Příčinou anizotropie uměle připravených gelů je obvykle jejich nerovnoměrná deformace při tvorbě nebo nerovnoměrná objemová kontrakce při vysoušení (např. gel připravený vysoušením želatiny na skleněné destičce; smršťování může v těchto podmínkách probíhat jen ve směru tloušťky filmu gelu a proto se makromolekuly želatiny orientují převážně rovnoběžně s plochou destičky). U těchto gelů jsou vlastnosti jako změna lineárních rozměrů vzorku gelu při botnání, lom a pohlcování světla, dvojlom i mechanické vlastnosti různé v různých směrech. U čerstvých gelů, reverzibilních i ireverzibilních, dochází k řadě samovolných jevů, neboť tyto systémy nejsou v termodynamické rovnováze. Při

[6]Nerušená difuze v gelech umožňuje tvorbu tzv. Liesegangových obrazců: Jestliže do gelu, který obsahuje nějakou nízkomolekulární látku, difunduje další látka, která s ní může tvořit nerozpustnou sloučeninu, pak v důsledku různých difuzních rychlostí probíhá srážecí reakce jen v určitých zónách soustavy, které se střídají se zónami, v nichž se sraženina netvoří. Necháme-li např. ztuhnout roztok želatiny, v němž je rozpuštěn dvojchroman draselný a na vzniklý gel nalijeme roztok dusičnanu stříbrného, difunduje stříbrná sůl do gelu, kde probíhá srážecí reakce za vzniku chromanu stříbrného. Protože dvojchromanové ionty jsou značně pomalejší než menší ionty stříbrné, poklesne po určité době jejich koncentrace v okolí vznikající sraženiny pod hodnotu odpovídající součinu rozpustnosti, a proto se za prvním barevným pásem tvoří oblast, kde ke srážecí reakci nedochází. Další barevný pás se začne tvořit až v určité vzdálenosti, kde je opět dostatek dvojchromanu. Tímto způsobem vznikaly např. barevné proužky v achátech (obr. 11.18) v době, kdy se tvořily z gelu kyseliny křemičité.

tomto ději, který se nazývá **stárnutí**, roste počet styčných bodů, síťovitá struktura se poněkud smršťuje a s ní celý gel. Část původně přítomné kapaliny, pro kterou již v gelu není místo, je vytlačována a odmísí se od gelu. Toto vytékání kapaliny z gelu, které se nazývá **synereze**, lze pozorovat zvláště u čerstvých gelů. Je podporováno zvýšením teploty a u mnohých gelů přídavkem elektrolytů.

Kapitola 12

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).

12.1 Základní pojmy a vztahy

12.1.1 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

$$\mathrm{A} + 2\,\mathrm{B} \;\rightarrow\; 3\,\mathrm{C} \tag{12.1}$$

Rychlosti úbytku výchozí látky A, r_A, úbytku výchozí látky B, r_B, a přírůstku produktu C, r_C, jsou definovány takto:

$$r_\mathrm{A} = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}\tau} \qquad r_\mathrm{B} = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} \qquad r_\mathrm{C} = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{C}}{\mathrm{d}\tau}$$

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 (12.1) 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

$$r_\mathrm{B} = 2r_\mathrm{A} \qquad r_\mathrm{C} = 3r_\mathrm{A}$$

V této kapitole budeme předpokládat, že se objem systému v průběhu reakce nemění. V takových případech zapíšeme rychlost úbytku výchozí složky i ve tvaru

$$r_i = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}\tau}$$

kde $c_i = n_i/V$ je koncentrace látky i. Analogicky pro rychlost přírůstku produktu j platí

$$r_j = \frac{\mathrm{d}c_j}{\mathrm{d}\tau}$$

Rychlost úbytku nebo přírůstku závisí na zvolené složce. Abychom získali rychlost reakce nezávislou na volbě složky, definujeme **rychlost reakce** r vztahem

$$r = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}\tau}$$

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

$$\tfrac{1}{2}\,\mathrm{A} + \mathrm{B} \;\rightarrow\; \tfrac{3}{2}\,\mathrm{C}$$

je poloviční než rychlost reakce zapsané ve tvaru (12.1). (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 nezávisejí.

Z metodických důvodů budeme někdy používat rychlost reakce, častěji však rychlost úbytku nebo přírůstku koncentrace konkrétní látky účastnící se reakce.

12.1.2 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 (12.1) platí

$$r_{\mathrm{A}} = -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}(\tau)}{\mathrm{d}\tau} = f(c_{\mathrm{A}}(\tau), c_{\mathrm{B}}(\tau), c_{\mathrm{C}}(\tau), T) \tag{12.2}$$

Reakce, které jsou dány jednou rovnicí (jako např. (12.1)) a jejichž rychlost lze vyjádřit jednou kinetickou rovnicí tvaru (12.2), budeme nazývat **jednoduchými**.

V inženýrské kinetice se rychlostní rovnice vyjadřuje zpravidla ve tvaru

$$r_{\mathrm{A}} = -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = k(T)\, c_{\mathrm{A}}^{\alpha}\, c_{\mathrm{B}}^{\beta} \ldots \tag{12.3}$$

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

$$n = \alpha + \beta + \cdots$$

se nazývá **celkový řád reakce**, stručněji jen **řád reakce**.

Uvědomme si, že v kinetické rovnici

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathsf{A}}}{\mathrm{d}\tau} = k c_{\mathsf{A}} c_{\mathsf{B}}$$

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 (12.3) násobný faktor, a tudíž čím je rychlostní konstanta (při stejných koncentracích výchozích složek) větší, tím rychleji reakce probíhá. Její rozměr v jednotkách SI, $(\mathrm{mol\,m^{-3}})^{1-n}\mathrm{s^{-1}}$, plyne z rovnice (12.3). Častěji se však koncentrace uvádějí v jednotkách $\mathrm{mol\,dm^{-3}}$. Potom má rychlostní konstanta u reakce prvního řádu rozměr $\mathrm{s^{-1}}$, u reakce druhého řádu rozměr $\mathrm{dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$ 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 $\mathrm{čas^{-1}}$.

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

$$p_i = \frac{n_i}{V}\boldsymbol{R}T = c_i\boldsymbol{R}T$$

Umíte tuto rovnici dokázat? Jestliže ano, pak jistě také dokážete, že vztah (12.3) lze přepsat do tvaru

$$-\frac{\mathrm{d}p_\mathsf{A}}{\mathrm{d}\tau} = k_p\, p_\mathsf{A}^\alpha\, p_\mathsf{B}^\beta \ldots$$

a také snadno naleznete přepočet mezi k_p a k.

12.1.3 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

$$\mathrm{H} + \mathrm{H} \;\rightarrow\; \mathrm{H_2}$$

nebo molekuly (atomy) různých látek, například

$$\mathrm{H} + \mathrm{Br} \;\rightarrow\; \mathrm{HBr}$$

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.

12.1.4 Látková bilance

Uvažujme opět jako příklad reakci (12.1). Předpokládejme dále, že reakce je prvního řádu vůči složce A a druhého vůči složce B. Kinetickou rovnici pak můžeme psát ve tvaru

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}\tau} = k\, c_\mathrm{A}\, c_\mathrm{B}^2 \tag{12.4}$$

Z matematického hlediska je to obyčejná diferenciální rovnice prvního řádu. Nezávisle proměnnou je čas. Závisle proměnné (neznámé funkce času) jsou ale dvě: $c_\mathrm{A}(\tau)$ a $c_\mathrm{B}(\tau)$. 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

látka	počátek ($\tau = 0$)	čas τ
A	$c_\mathrm{A} = c_\mathrm{A0}$	$c_\mathrm{A0} - x(\tau)$
B	$c_\mathrm{B} = c_\mathrm{B0}$	$c_\mathrm{B0} - 2x(\tau)$
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 $\mathrm{d}c_A/\mathrm{d}\tau = -\mathrm{d}x/\mathrm{d}\tau$. Dosadíme tyto vztahy do (12.4) a dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = k(c_{A0} - x)(c_{B0} - 2x)^2$$

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 (12.1) 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

$$\mathrm{A\,(g)} + 2\,\mathrm{B\,(g)} \;\rightarrow\; \tfrac{1}{2}\,\mathrm{C\,(g)}$$

kde symbolem (g) jsme vyznačili, že látky účastnící 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. Bilance 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

$$p = p_A + p_B + p_C = p_{A0} + p_{B0} - \frac{5}{2}\,x \qquad \Longrightarrow \qquad x = \frac{2}{5}(p_{A0} + p_{B0} - p)$$

Parciální tlaky reagujících látek nyní můžeme vyjádřit pomocí celkového tlaku a počátečních tlaků výchozích látek:

$$p_A = p_{A0} - \frac{2}{5}(p_{A0} + p_{B0} - p) \qquad p_B = p_{B0} - \frac{4}{5}(p_{A0} + p_{B0} - p) \qquad p_C = \frac{1}{5}(p_{A0} + p_{B0} - p)$$

12.2 Jednoduché reakce

V tomto oddíle se budeme zabývat reakcemi, jejichž kinetické rovnice mají tvar (12.3). Budeme uvažovat jedinou reakci a pro jednoduchost budeme předpokládat, že na počátku reakce jsou jen výchozí látky a že reakce probíhají úplně, tj. v rovnováze jsou prakticky přítomny pouze produkty reakce.

12.2.1 Reakce prvního řádu

Pod pojmem reakce prvního řádu zpravidla rozumíme chemické reakce s jednou výchozí látkou

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}$$

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

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}\tau} = k\,c_\mathrm{A} \tag{12.5}$$

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

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{c_\mathrm{A}} = k\,\mathrm{d}\tau$$

a integrujeme v mezích s počáteční podmínkou $c_\mathrm{A}(\tau = 0) = c_{\mathrm{A}0}$. Pro **integrovaný tvar kinetické rovnice** tak dostáváme vztah

$$-\ln c_\mathrm{A} + \ln c_{\mathrm{A}0} = k\tau \tag{12.6}$$

a odtud po malé úpravě získáme explicitní výraz popisující pokles koncentrace výchozí látky v závislosti na čase

$$c_{\mathrm{A}}(\tau) = c_{\mathrm{A0}} \exp(-k\tau) \tag{12.7}$$

Z rovnice (12.7) je zřejmé, že u reakce prvního řádu klesá koncentrace výchozí látky s časem exponenciálně.

Výraz (12.6) využijeme k získání vztahu pro poločas reakce. Dosadíme $c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A0}}/2$ a po jednoduché úpravě dojdeme ke vzorci

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \tag{12.8}$$

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.

12.2.2 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.

12.2.2.1 Jedna výchozí složka

Uvažujeme chemickou reakci

$$\mathrm{A} \rightarrow \text{produkty}$$

Kinetická rovnice je

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = kc_{\mathrm{A}}^2 \tag{12.9}$$

Integrovaný tvar dostaneme řešením této diferenciální rovnice (nebo prostým dosazením $n = 2$ do obecného vztahu (12.14) pro reakci n-tého řádu, který bude uveden dále):

$$\frac{1}{c_{\mathrm{A}}} = \frac{1}{c_{\mathrm{A0}}} + k\tau \tag{12.10}$$

Pro poločas reakce druhého řádu pak platí

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_{\mathrm{A0}}}$$

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 $c_{\mathrm{A0}} = 5\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ a hodnotu rychlostní konstanty $k = 0{,}0845\,\mathrm{min^{-1}}$ pro reakci prvního řádu, resp. $k = 0{,}0845\,\mathrm{mol^{-1}\,dm^3\,min^{-1}}$ pro reakci druhého řádu. Výsledky dosazení do vztahů (12.7) a (12.10) jsou prezentovány na obr. 12.1. 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.

12.2.2.2 Dvě výchozí složky

Budeme uvažovat chemickou reakci

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \;\rightarrow\; \text{produkty} \tag{12.11}$$

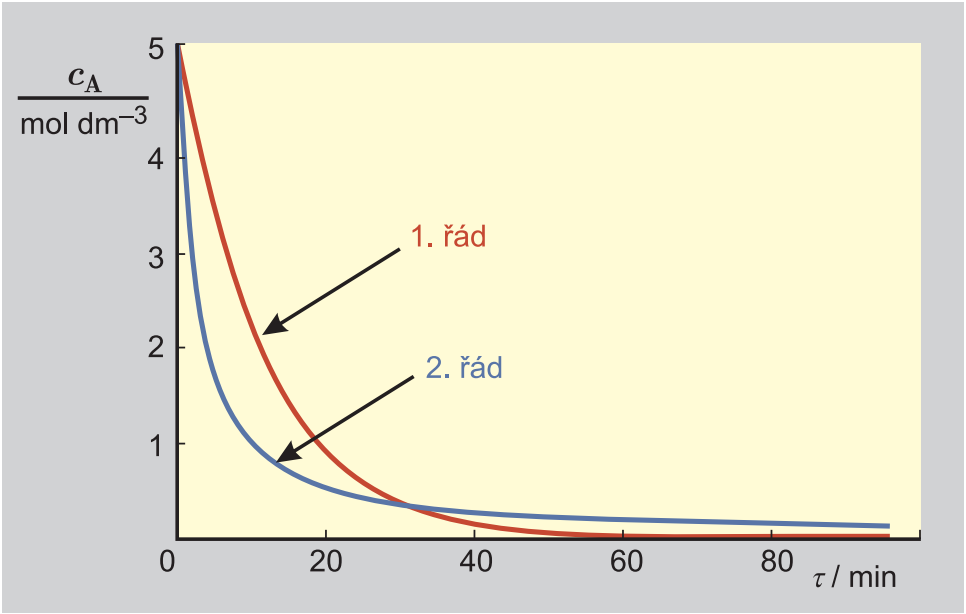
Kinetická rovnice má tvar

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = k\,c_{\mathrm{A}}\,c_{\mathrm{B}} \tag{12.12}$$

Jestliže jsou výchozí látky ve stechiometrickém poměru, tj. platí-li $c_{\mathrm{B0}} = c_{\mathrm{A0}}$, pak také platí $c_{\mathrm{B}} = c_{\mathrm{A}}$ a kinetická rovnice přejde na tvar (12.9).

Nejsou-li A a B ve stechiometrickém poměru, přepíšeme (12.12) na

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = k(c_{\mathrm{A0}} - x)(c_{\mathrm{B0}} - x)$$



Obr. 12.1: Porovnání časové změny koncentrace výchozí látky pro reakci prvního a druhého řádu

a výsledkem integrace (metodou rozkladu na parciální zlomky) je vztah

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}(c_{B0} - x)}{c_{B0}(c_{A0} - x)} = k\tau$$

12.2.2.3 Reakce pseudoprvního řádu

Vraťme se k reakci (12.11). 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 (12.12) se zjednoduší na

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A c_B = k' c_A$$

kde $k' = kc_{\mathrm{B0}}$. Formálně jsme dostali stejnou kinetickou rovnici jako v případě reakce prvního řádu, viz (12.5). Proto se reakcím s přebytkem jedné výchozí složky říká reakce pseudoprvního řádu. Často, ale nesprávně, se nazývají pseudomonomolekulárními reakcemi (monomolekulární reakce – viz 12.1.3).

12.2.3 Reakce n-tého řádu s jednou výchozí látkou

Mějme reakci typu

$$\mathrm{A} \rightarrow \text{produkty}$$

jejíž kinetická rovnice je

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = k\, c_{\mathrm{A}}^{n} \tag{12.13}$$

a počáteční koncentrace látky A je c_{A0}.

Z matematického hlediska je rovnice (12.13) obyčejnou diferenciální rovnici prvního řádu. Řeší se, jako všechny rovnice jednoduchých reakcí, metodou separace proměnných. Proměnné separujeme takto

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{c_{\mathrm{A}}^{n}} = k\,\mathrm{d}\tau$$

Rovnici integrujeme v mezích respektujících počáteční podmínku $c_{\mathrm{A}}(\tau = 0) = c_{\mathrm{A0}}$

$$-\int_{c_{\mathrm{A0}}}^{c_{\mathrm{A}}} \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{c_{\mathrm{A}}^{n}} = k \int_{0}^{\tau} \mathrm{d}\tau$$

Pro $n \neq 1$ dostaneme po integraci a úpravě (zkuste sami) **integrovaný tvar kinetické rovnice**

$$\frac{1}{c_{\mathrm{A}}^{n-1}} = \frac{1}{c_{\mathrm{A0}}^{n-1}} + (n-1)k\tau \tag{12.14}$$

zatímco pro $n = 1$ integrací dostanu známý vztah (12.6).

Snadno odvodíme vztah pro poločas reakce (viz 12.1.2), uvědomíme-li si, že pro $\tau = \tau_{1/2}$ je $c_{\mathrm{A}} = \frac{1}{2}\, c_{\mathrm{A0}}$:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k}\, c_{\mathrm{A0}}^{1-n} = k' c_{\mathrm{A0}}^{1-n} \tag{12.15}$$

12.3 Závislost rychlosti reakce na teplotě

Jak je vyznačeno v kinetické rovnici (12.2), rychlost reakce je funkcí teploty. Arrhenius navrhl pro vystižení této závislosti vztah

$$k = A \exp\left(-\frac{E^*}{\boldsymbol{R}T}\right) \tag{12.16}$$

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.

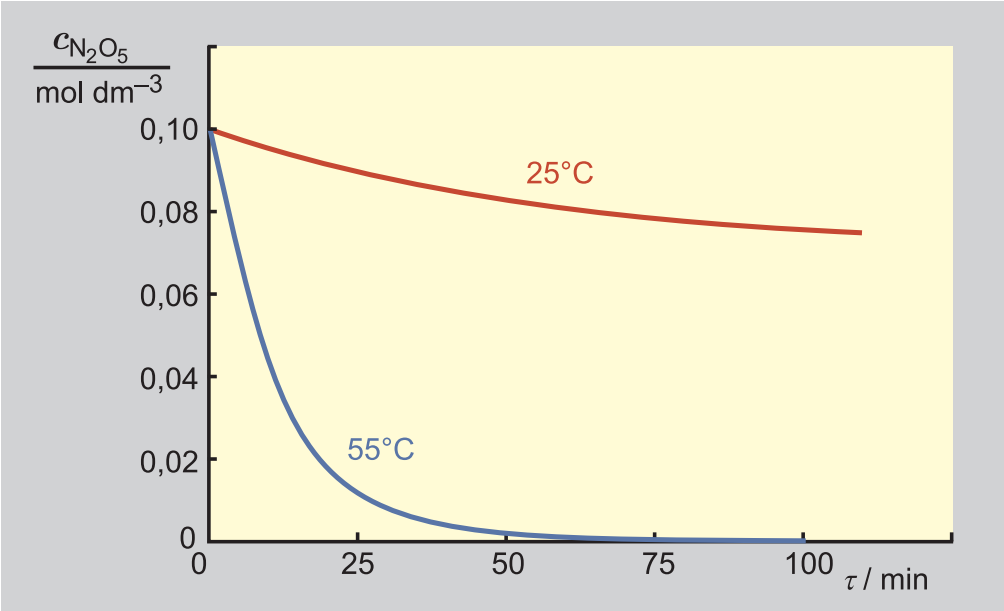
Teplota má na rychlost reakce zásadní vliv. Vztah (12.16) indikuje, že reakce s velkou aktivační energií jsou velmi citlivé na změny teploty, naopak reakce s malou aktivační energií jsou teplotně relativně necitlivé. Z obr. 12.2, který ilustruje průběh reakce rozkladu oxidu dusičného při dvou různých 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, kterou je nutné dodat reagujícím molekulám ke vzbuzení valenčních elektronů. Význam aktivační energie z pohledu energetického stavu reagujících látek je schematicky znázorněn na obr. 12.3.

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. 12.1, 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.

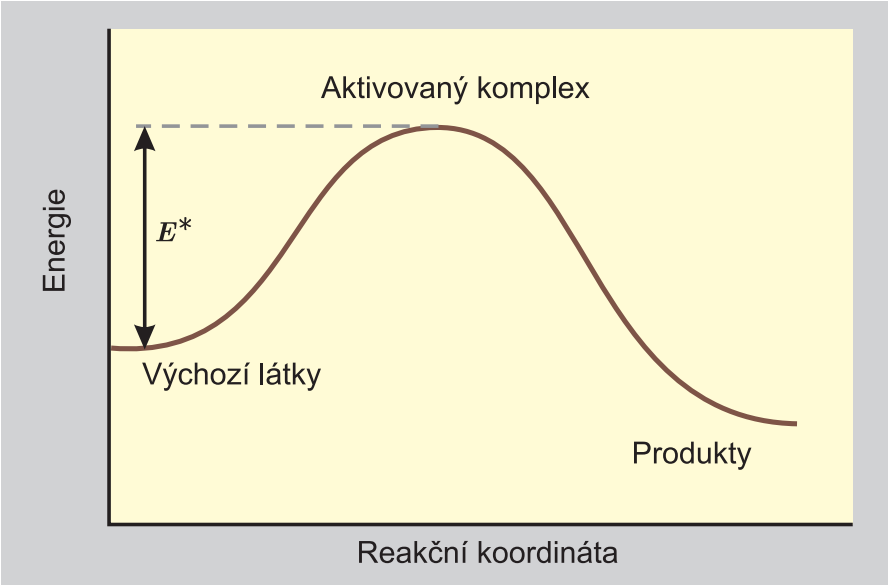


Obr. 12.2: Porovnání rychlosti úbytku výchozí látky při dvou různých teplotách

Hodnotu aktivační energie dané reakce můžeme z těchto údajů určit např. pomocí zlogaritmovaného vztahu (12.16), když využijeme libovolné dva páry experimentálních dat:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E^*}{\boldsymbol{R}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

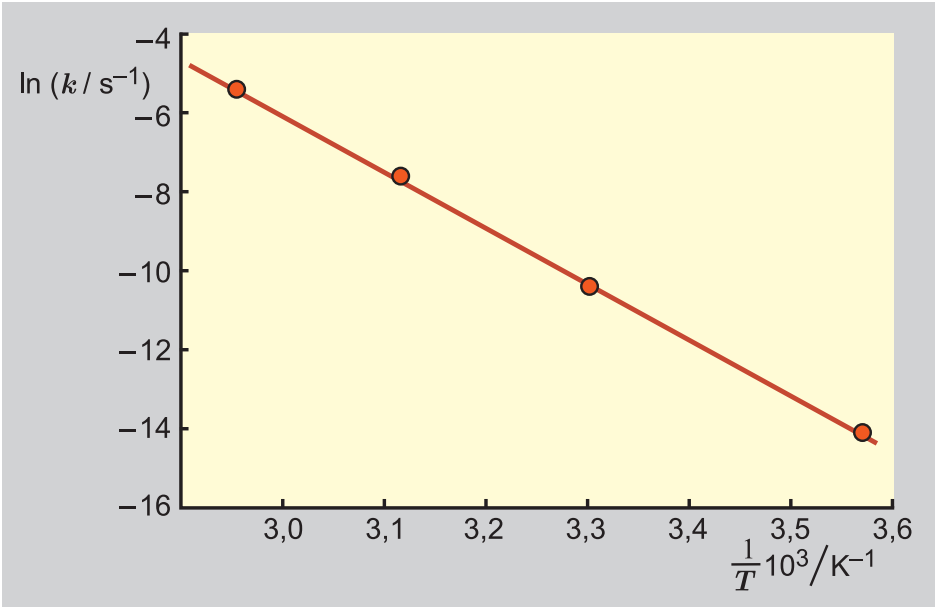
Přesněji (zahrnutím všech experimentálních bodů) lze určit hodnotu aktivační energie a předexponenciálního faktoru A metodou nejmenších čtverců, kde lze s výhodou využít skutečnosti, že závislost $\ln k$ na reciproké hodnotě absolutní teploty je lineární. Tímto způsobem byla pro danou reakci stanovena hodnota aktivační energie $E^* = 99\,800\,\mathrm{J\,mol^{-1}}$ a předexponenciálního faktoru $A = 4 \cdot 10^{13}\,\mathrm{s^{-1}}$ – viz grafická interpretace výsledku na obr. 12.4. Na rozdíl od chemických reakcí jsou rychlostní konstanty radioaktivních rozpadů na teplotě nezávislé (jaká jim tedy přísluší hodnota aktivační energie?).



Obr. 12.3: Schematické znázornění energetického průběhu reakce

Tabulka 12.1: Závislost poločasu rozkladu oxidu dusičného na teplotě

$t/\,^{\circ}\mathrm{C}$	$k \cdot 10^5/\mathrm{s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$
0	0,0787	10,9 dne
25	3,14	6,14 hodiny
45	49,8	25,2 minuty
65	487,0	2,49 minuty



Obr. 12.4: Závislost logaritmu rychlostní konstanty rozkladu oxidu dusičného na reciproké hodnotě absolutní teploty

12.4 Měření a vyhodnocování dat v chemické kinetice

Bezprostřední postup, jak získat informace o časovém průběhu reakce, spočívá v odebírání vzorku ve zvolených intervalech a v jeho analýze. Vhodnějšími experimentálními technikami jsou tzv. metody **in situ**, latinsky přibližně „na původním místě“. Vzorek se zde neodebírá, ale měří se vhodná veličina přímo v reagující soustavě. O jedné takové metodě jsme již psali v odd. 12.1.4. Je to měření tlaku v uzavřené nádobě, v níž 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 12.4.3).

12.4.1 Integrální metoda určování řádu reakce

Pro jednoduchost uvažujme reakci s jednou výchozí složkou. Mějme k dispozici tabulku hodnot $c_\mathrm{A} = c_\mathrm{A}(\tau)$. Tradiční použití této metody spočívá v hledání řádu reakce zkusmo. Zkusíme, není-li to reakce prvního řádu. Z rovnice (12.7) vyjádříme explicitně rychlostní konstantu

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_\mathrm{A0}}{c_\mathrm{A}}$$

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 (12.14). 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.

12.4.2 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) závislosti 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 $c_{\mathrm{A0}}, \tau_{1/2}$.

Předpokládejme nejprve, že tabulka má jen dva řádky. V prvním je $c_{\mathrm{A0,1}}$ a $\tau_{1/2,1}$ a ve druhém $c_{\mathrm{A0,2}}$ a $\tau_{1/2,2}$. Použijeme vztah (12.15) pro poločas reakce n-tého řádu, do kterého dosadíme hodnoty v prvním a druhém řádku tabulky. Dostaneme soustavu dvou rovnic

$$\tau_{1/2,1} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} c_{\mathrm{A0,1}}^{1-n} \tag{12.17}$$

$$\tau_{1/2,2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} c_{\mathrm{A0,2}}^{1-n} \tag{12.18}$$

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 (12.17) a (12.18) nejsou definované pro $n = 1$, lze ukázat, že výsledný vztah

$$n = 1 - \frac{\ln(\tau_{1/2,1}/\tau_{1/2,2})}{\ln(c_{\mathrm{A0,1}}/c_{\mathrm{A0,2}})}$$

platí pro všechna n. Potom se vypočte k například z první rovnice; pokud vyšlo $n = 1$, musíme místo ní použít rov. (12.8).

Je-li k dispozici více experimentálních údajů o poločasu reakce v závislosti na počáteční koncentraci, je vhodné použít vztah (12.15) v logaritmickém tvaru

$$\ln \tau_{1/2} = \ln k' + (1-n) \ln c_{\mathrm{A0}} \tag{12.19}$$

a určit řád reakce n a konstantu k' a tím i rychlostní konstantu k metodou nejmenších čtverců.

12.4.3 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 (12.13) pro reakci n-tého řádu a dostaneme soustavu dvou rovnic pro dvě neznámé n a k

$$r_1 = k\, c_{\mathrm{A1}}^n \qquad r_2 = k c_{\mathrm{A2}}^n \tag{12.20}$$

Poděláme je, zlogaritmujeme a osamostatníme n (proveďte). Dostaneme

$$n = \frac{\ln(r_1/r_2)}{\ln(c_{\mathrm{A}1}/c_{\mathrm{A}2})}$$

Rychlostní konstantu určíme např. z první rovnice:

$$k = r_1/c_{\mathrm{A}1}^n$$

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 (12.20),

$$\ln r = \ln k + n \ln c_{\mathrm{A}} \tag{12.21}$$

12.4.4 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

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + c\,\mathrm{C} \;\rightarrow\; \text{produkty}$$

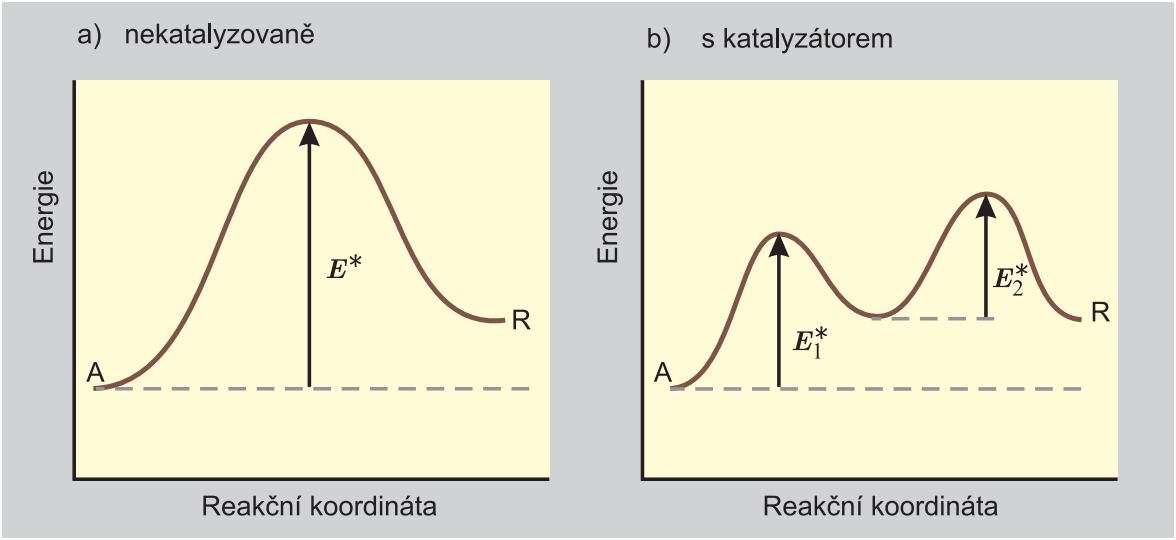
které odpovídá kinetická rovnice

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = k\, c_{\mathrm{A}}^{\alpha}\, c_{\mathrm{B}}^{\beta}\, c_{\mathrm{C}}^{\gamma} \tag{12.22}$$

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 $c_{\mathrm{B}} \approx c_{\mathrm{B}0}$, $c_{\mathrm{C}} \approx c_{\mathrm{C}0}$ (stejnou aproximaci jsme již zmiňovali v odd. 12.2.2 u reakcí pseudoprvního řádu). Rovnice (12.22) se zjednoduší na

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = k' c_{\mathrm{A}}^{\alpha}$$

kde $k' = k c_{\mathrm{B}0} c_{\mathrm{C}0}$. S takto zvoleným počátečním složením provedeme kinetický experiment. K určení dílčího řádu α použijeme některou z výše popsaných 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.



Obr. 12.5: Schematické znázornění katalytického efektu

12.5 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. 12.5a, 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. 12.5b.

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 $\boldsymbol{R}T = 2{,}5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, je poměr rychlostních konstant katalyzované a nekatalyzované reakce

$$k'(\text{katal.})/\text{k(nekatal.)} = 2000$$

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 účastnící se reakce ve stejné fázi, zpravidla v plynné nebo v kapalné. 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.

12.6 *Simultánní reakce*

Doposud jsme předpokládali, že v systému probíhá jen jedna chemická reakce. V praxi je to spíše výjimkou než pravidlem. Zde a v následujícím budeme řešit případy současného průběhu více reakcí.

Uvažujme dvě reakce

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C} \qquad \text{a} \qquad \mathrm{R} + \mathrm{S} \rightarrow \mathrm{T}$$

Tyto reakce nemají žádnou společnou složku. Lze proto studovat každou zvlášť, tak jak bylo ukázáno v bakalářské části kapitoly Chemická kinetika.

V této stati se budeme zabývat reakcemi, které mají alespoň jednu reagující složku společnou. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že dílčí řády reakcí jsou totožné se stechiometrickými koeficienty v rovnicích. Takové reakce nazýváme elementárními, viz 12.1.3. Rovněž pro jednoduchost se omezíme jen na tři případy: reakce bočné, následné a vratné. Dříve než je začneme studovat, musíme rozšířit některé dosavadní poznatky z případu jedné reakce na systém, v němž probíhá současně více reakcí.

12.6.1 *Rychlost úbytku a přírůstku složky, látková bilance*

Uvažujme ℓ chemických reakcí, v nichž se vyskytuje látka A. Její stechiometrický koeficient v první reakci označíme $\nu_{\mathrm{A},1}$, ve druhé $\nu_{\mathrm{A},2}$, atd. Rychlost přírůstku látky A je pak

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = \nu_{\mathrm{A},1} r_1 + \nu_{\mathrm{A},2} r_2 + \cdots = \sum_{i=1}^{\ell} \nu_{\mathrm{A},i} r_i \tag{12.23}$$

kde r_i je rychlost i-té reakce. Rychlost úbytku látky A se od rychlosti přírůstku liší jen znaménkem.

Látková bilance se provádí stejně jako u simultánních reakcí v chemické rovnováze. Ukážeme to na jednoduchém příkladě dvou reakcí

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &\xrightarrow{k_1} \mathrm{C} \\ \mathrm{A} + \mathrm{B} &\xrightarrow{k_2} \mathrm{D} \end{aligned} \tag{12.24}$$

kde k_1 je rychlostní konstanta první a k_2 rychlostní konstanta druhé reakce. Předpokládejme, že na počátku reakce jsou přítomny pouze výchozí látky. Bilance je pak ukázána v následující tabulce, kde x je koncentrace látky C a y koncentrace látky D v čase τ.

látka	počátek	čas τ
A	$c_{\mathrm{A}0}$	$c_{\mathrm{A}0} - x - y$
B	$c_{\mathrm{B}0}$	$c_{\mathrm{B}0} - y$
C	0	x
D	0	y

12.6.2 *Bočné reakce*

Bočné reakce (též paralelní) jsou takové, při kterých reagují stejné výchozí složky za vzniku různých produktů. Setkáváme se s nimi poměrně často. Například při halogenaci nebo nitraci aromatických sloučenin.

Nejjednodušším případem je reakce jedné výchozí látky na dva produkty

$$\begin{aligned} \mathrm{A} &\xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \\ \mathrm{A} &\xrightarrow{k_2} \mathrm{C} \end{aligned} \tag{12.25}$$

Předpokládejme, že obě reakce jsou prvního řádu. Z rovnice (12.23) plyne pro rychlost úbytku látky A kinetická rovnice

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_{\mathrm{A}} + k_2 c_{\mathrm{A}} = (k_1 + k_2) c_{\mathrm{A}} \tag{12.26}$$

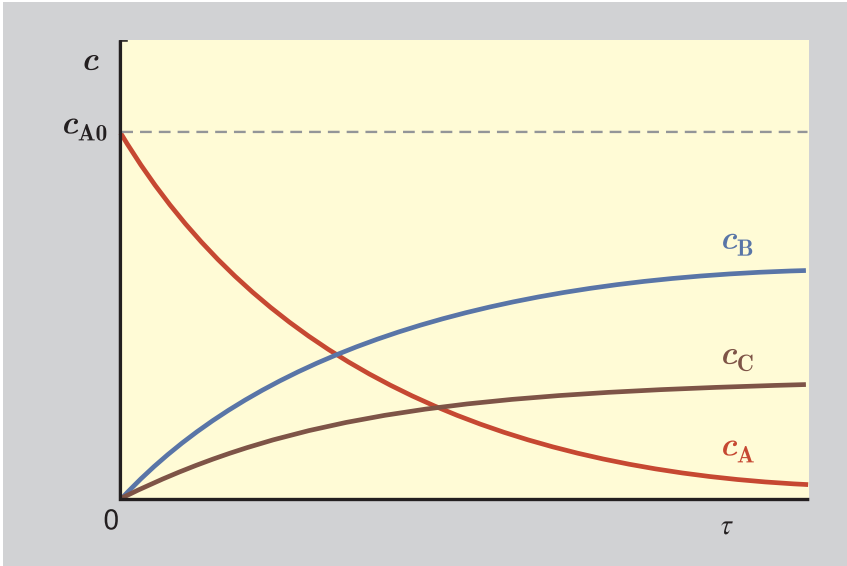
Porovnejme ji s kinetickou rovnicí (12.5) pro jednoduchou reakci prvního řádu. Jediný rozdíl je v tom, že zde máme $(k_1 + k_2)$ místo k. Snadno se přesvědčíme, že integrovaný tvar rovnice (srovnej s (12.7)) je

$$c_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A}0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau] \tag{12.27}$$

Pro rychlosti přírůstků produktů platí

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_{\mathrm{A}} \tag{12.28}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}\tau} = k_2 c_{\mathrm{A}} \tag{12.29}$$



Obr. 12.6: Závislost koncentrací výchozí látky A a produktů B a C na čase pro případ $k_1 > k_2$.

Řešení těchto rovnic je snadné. Dosadíme do (12.28) za c_A z (12.27)

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_{\mathrm{A}0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$$

separujeme proměnné a integrujeme. Za předpokladu, že na počátku není přítomna látka B, dostaneme

$$c_\mathrm{B} = c_{\mathrm{A}0} \frac{k_1}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\} \tag{12.30}$$

Podobně pro závislost koncentrace látky C na čase získáme výraz

$$c_\mathrm{C} = c_{\mathrm{A}0} \frac{k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\} \tag{12.31}$$

Závislost koncentrací látek A, B, C na čase je vyznačena na obr. 12.6.

Podělíme-li rovnici (12.30) rovnicí (12.31), dostaneme pro poměr koncentrací produktů jednoduchý vztah

$$\frac{c_\mathrm{B}}{c_\mathrm{C}} = \frac{k_1}{k_2} \tag{12.32}$$

který říká, že poměr koncentrací produktů nezávisí na čase. To má význam při hledání mechanismů, tj. sledu elementárních stupňů, jimiž chemické reakce skutečně probíhají. Často totiž nevíme, vznikají-li produkty podle schématu (12.25) nebo jinak, například tak, že nejprve z látky A vznikne látka B, která dále reaguje na C (viz 12.6.3). Je-li poměr změřených koncentrací produktů časově nezávislý, signalizuje to, že jde o bočné reakce stejného řádu, v našem případě prvního. Toto tvrzení se podle svého autora nazývá **Wegscheiderovým principem**.

Výše jsme se zabývali nejjednodušším schématem bočných reakcí. Ve složitějších případech postupujeme obdobně. Sami zkuste odvodit příslušné vztahy pro případ reakce výchozí látky A na tři produkty B, C, D.

12.6.3 *Následné reakce*

O následných reakcích mluvíme tehdy, vznikají-li z výchozích látek meziprodukty, které dále reagují na konečné produkty. Nejjednodušším příkladem jsou dvě reakce prvního řádu

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C} \tag{12.33}$$

Meziproduktem je látka B.

Pro výchozí látku platí kinetická rovnice

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_\mathrm{A} \tag{12.34}$$

Jejím řešením (viz (12.5)) je

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A}0} \exp(-k_1 \tau) \tag{12.35}$$

Pro meziprodukt platí podle (12.23)

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{B} \tag{12.36}$$

Při řešení této rovnice narážíme na dva problémy. Prvním je skutečnost, že v rovnici jsou dvě závisle proměnné c_A a c_B. Této komplikace se snadno zbavíme tak, že za c_A dosadíme z (12.35). Dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_{\mathrm{A}0} \exp(-k_1 \tau) - k_2 c_\mathrm{B} \tag{12.37}$$

Druhým problémem je vlastní řešení. Tento typ rovnic se řeší **metodou variace konstanty**. Pokusme se postup osvěžit. Nejprve se řeší tzv. homogenní rovnice

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} = -k_2 c_\mathrm{B}$$

která obsahuje jen členy, v nichž se vyskytuje závisle proměnná c_B. Po separaci proměnných a integraci získáme závislost

$$c_\mathrm{B} = \alpha \exp(-k_2\tau) \tag{12.38}$$

kde α je integrační konstanta. Princip metody variace konstanty spočívá v tom, že tento výsledek dosadíme do původní rovnice (12.37) a budeme předpokládat, že α není konstantou, nýbrž takovou funkcí času, aby rovnost byla splněna. Levá strana rovnice (12.37) bude

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}\tau}\exp(-k_2\tau) - \alpha k_2 \exp(-k_2\tau)$$

a pravou stranu dostaneme prostým dosazením za c_B z (12.38). Máme tedy

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}\tau}\exp(-k_2\tau) - \alpha k_2 \exp(-k_2\tau) = k_1 c_{\mathrm{A}0}\exp(-k_1\tau) - k_2\alpha\exp(-k_2\tau)$$

a po jednoduché úpravě

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_{\mathrm{A}0}\exp\left[(k_2 - k_1)\tau)\right]$$

Tuto rovnici řešíme pro neznámou funkci α metodou separace proměnných. Výsledkem je

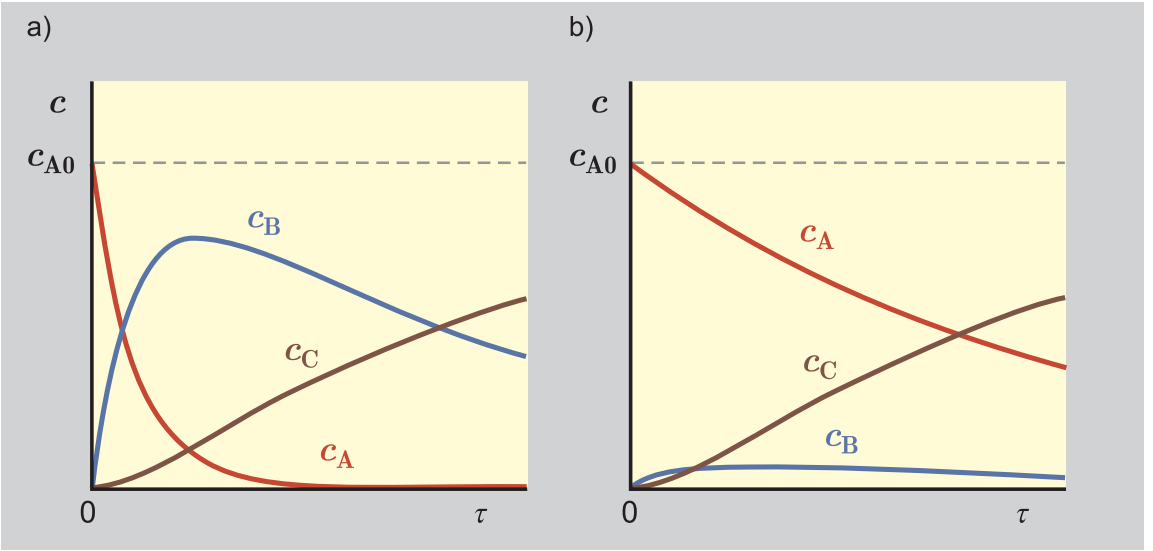
$$\alpha = c_{\mathrm{A}0}\frac{k_1}{k_2 - k_1}\exp\left[(k_2 - k_1)\tau)\right] + I$$

kde I je integrační konstanta. Toto α dosadíme do rovnice (12.38) a integrační konstantu I určíme z počáteční podmínky $c_\mathrm{B} = 0$ pro $\tau = 0$. Tím dojdeme k hledané závislosti koncentrace meziproduktu na čase

$$c_\mathrm{B} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\, c_{\mathrm{A}0}\left[\exp(-k_1\tau) - \exp(-k_2\tau)\right] \tag{12.39}$$

Závislost koncentrace produktu C na čase můžeme dostat buď řešením kinetické rovnice

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}\tau} = k_2 c_\mathrm{B}$$



Obr. 12.7: Závislost koncentrace výchozí látky A, meziproduktu B a produktu C reakcí (12.33) na čase. Pro obr. a) platí $k_1 = 10k_2$, pro obr. b) naopak platí, že platí $k_1 = 0{,}1\,k_2$

kde za c_B dosadíme z (12.39), nebo pohodlněji pomocí látkové bilance. Podle stechiometrie reakce totiž platí

$$c_\mathrm{A} + c_\mathrm{B} + c_\mathrm{C} = c_\mathrm{A0}$$

a potom

$$c_\mathrm{C} = c_\mathrm{A0} - c_\mathrm{A} - c_\mathrm{B} = c_\mathrm{A0}\left[1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\exp(-k_2\tau) - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\exp(-k_1\tau)\right] \tag{12.40}$$

Závislosti koncentrací látek A, B, C na čase jsou vyneseny na obr. 12.7.

Zamysleme se nyní nad reakcemi (12.33) z hlediska chemického technologa. Je-li cílem vyrobit látku C, meziprodukt B nás příliš nezajímá. Často však je cílem výroba meziproduktu. Podívejme se na obr. 12.7a, který zachycuje případ nadějný pro získání rozumného množství meziproduktu B. Necháme-li probíhat reakci příliš krátce, vyrobíme jen málo látky B. Bude-li naopak reakční doba příliš dlouhá, skoro všechna látka B zreaguje na C. Zřejmě nejvýhodnější

je přerušit reakci v čase, ve kterém má látka B největší koncentraci, tedy v maximu závislosti její koncentrace na čase. V maximu funkce je první derivace nulová

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} = 0$$

Derivováním vztahu (12.39) tedy dostaneme pro bod $\tau = \tau_\mathrm{max}$ podmínku

$$\frac{k_1}{k_2 - k_1}\, c_{A0}\left[k_2 \exp(-k_2\tau_\mathrm{max}) - k_1 \exp(-k_1\tau_\mathrm{max})\right] = 0$$

a odtud

$$\tau_\mathrm{max} = \frac{\ln\left(k_2/k_1\right)}{k_2 - k_1} \tag{12.41}$$

kde τ_max je čas, ve kterém meziprodukt nabývá nejvyšší koncentrace $c_\mathrm{B,max}$. Tuto koncentraci dostaneme dosazením τ_max za τ v rovnici (12.39). Po úpravě dospějeme ke vztahu

$$c_\mathrm{B,max} = c_{A0}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} \tag{12.42}$$

12.6.4 *Vratné reakce*

Vratnými (též protisměrnými) nazýváme reakce, v jejichž rovnovážném stavu se vyskytují jak produkty, tak výchozí látky reakce v nezanedbatelném množství. Takové reakce probíhají nejen ve směru od výchozích látek k produktům, ale též od produktů k výchozím látkám. Nejjednodušším reakčním schématem je

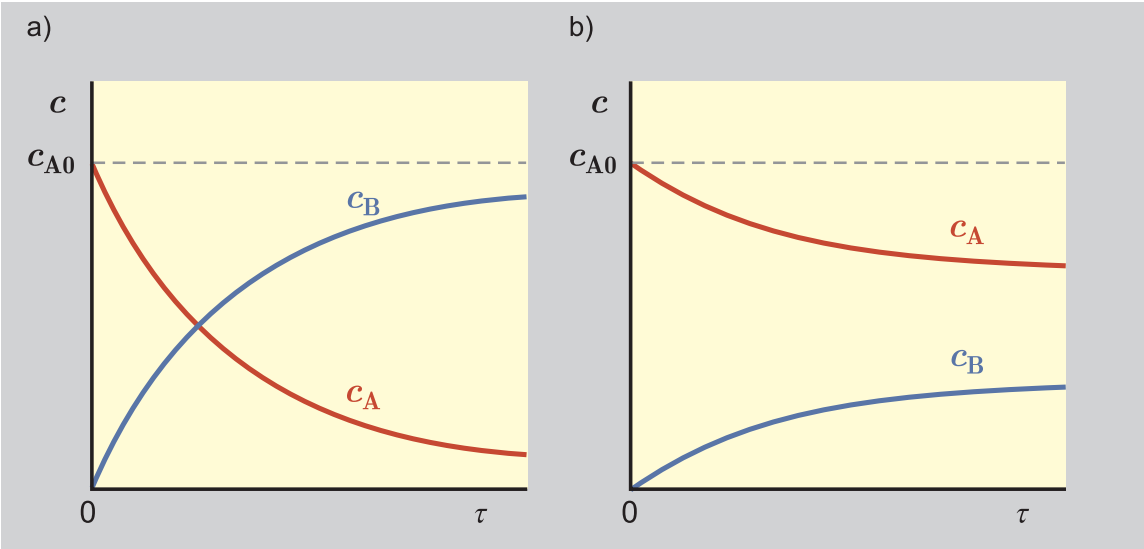
$$\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B} \tag{12.43}$$

Ze vztahu (12.23) plyne kinetická rovnice

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{B} \tag{12.44}$$

Pomocí rovnic látkové bilance přepíšeme tento vztah na

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = k_1(c_{A0} - x) - k_2 x \tag{12.45}$$



Obr. 12.8: Závislosti koncentrací látek na čase u vratné reakce typu (12.43). Obrázek a) platí pro $k_1 > k_2$, obrázek b) pro $k_1 < k_2$.

Po separaci proměnných dostaneme

$$\int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{k_1(c_{A0} - x) - k_2 x} = \tau$$

Integrál řešíme substitucí $y = k_1(c_{A0} - x) - k_2 x$. Výsledkem je

$$-\frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_1(c_{A0} - x) - k_2 x}{k_1 c_{A0}} = \tau \tag{12.46}$$

Na obr. 12.8. jsou schematicky znázorněny závislosti koncentrací látek A a B, viz reakce (12.43), na čase.

Ukázaný postup lze snadno zobecnit na případ libovolné reakce

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \cdots \rightleftarrows s\,\mathrm{S} + t\,\mathrm{T} + \cdots \tag{12.47}$$

Za předpokladu, že stechiometrické koeficienty jsou rovny dílčím řádům reakce (tj. za předpokladu, že přímá i zpětná reakce je elementární) máme kinetickou rovnici ve tvaru

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{a\mathrm{d}\tau} = k_1 c_\mathrm{A}^a c_\mathrm{B}^b \cdots - k_2 c_\mathrm{S}^s c_\mathrm{T}^t \cdots \tag{12.48}$$

Pomocí rovnic látkové bilance ji přepíšeme na

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = k_1 (c_{\mathrm{A}0} - ax)^a (c_{\mathrm{B}0} - bx)^b \cdots - k_2 (sx)^s (tx)^t \cdots \tag{12.49}$$

Separujeme proměnné a integrujeme

$$\int_0^x \frac{\mathrm{d}x}{k_1 (c_{\mathrm{A}0} - ax)^a (c_{\mathrm{B}0} - bx)^b \cdots - k_2 (sx)^s (tx)^t \cdots} = \tau$$

Předesíláme, že u elementárních reakcí jsou stechiometrické koeficienty, a tedy i dílčí řády, přirozenými čísly. V takové případě počítáme integrál z racionální lomené funkce.

12.6.5 *Vratné reakce a chemická rovnováha*

Dosud jsme, až na minulý oddíl, zjednodušeně předpokládali, že reakce proběhnou úplně, že směřují do stavu, kde vymizí výchozí látky a zbudou pouze produkty. Ignorovali jsme existenci chemické rovnováhy. Toto zjednodušení je rozumné ve dvou případech:

- Zajímá nás začátek reakce, kdy produktu je ještě málo a z tohoto důvodu můžeme zpětnou reakci zanedbat.
- Rovnovážný stav reakce je silně posunut ve prospěch produktů. To znamená, že rychlostní konstanta zpětné reakce je mnohem menší než rychlostní konstanta přímé reakce, $k_2 \ll k_1$.

U vratných reakcí bereme v úvahu nejen přímou, ale i zpětnou reakci. Stav chemické rovnováhy nastává tehdy, jsou-li si rychlosti přímé a zpětné reakce rovny. Ve stavu rovnováhy se již koncentrace reagujících látek nemění. V případě reakčního schématu (12.43) pak platí

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}\tau} = 0 \quad \Longrightarrow \quad k_1 \left(c_\mathrm{A}\right)_\mathrm{rovn} = k_2 \left(c_\mathrm{B}\right)_\mathrm{rovn} \tag{12.50}$$

kde index rovn zdůrazňuje, že se jedná o rovnovážnou koncentraci. Z rovnice plyne jednoduchý vztah pro podíl rychlostních konstant

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{(c_\mathrm{B})_\mathrm{rovn}}{(c_\mathrm{A})_\mathrm{rovn}} \tag{12.51}$$

Porovnejme tento vztah ze vztahem pro rovnovážnou konstantu stejné reakce

$$K = \frac{(a_\mathrm{B})_\mathrm{rovn}}{(a_\mathrm{A})_\mathrm{rovn}} \tag{12.52}$$

kde a_A a a_B jsou aktivity složek ve stavu chemické rovnováhy. Mezi aktivitou složky a její koncentrací platí vztah

$$a_i = \frac{c_i}{c^\mathrm{st}}\gamma_i \tag{12.53}$$

kde c^st je standardní koncentrace, zpravidla $1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$, γ_i je aktivitní koeficient. Dosazením za a_i do (12.52) a porovnáním s (12.51) dospějeme k následujícímu vztahu

$$K\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{k_1}{k_2} \tag{12.54}$$

V případě ideální směsi (tj. za předpokladu, že aktivitní koeficienty jsou jednotkové) je rovnovážná konstanta podílem rychlostních konstant přímé a zpětné reakce. Pro obecnou reakci (12.47) dostaneme stejným způsobem

$$K = \frac{k_1}{k_2 K_\gamma}\left(\frac{1}{c^\mathrm{st}}\right)^{\nu^{(\mathrm{g})}} \qquad \text{kde} \qquad K_\gamma = \frac{\gamma_S^s\gamma_T^t\cdots}{\gamma_A^a\gamma_B^b\cdots} \tag{12.55}$$

a $\nu^{(\mathrm{g})}$ je rozdíl stechiometrických koeficientů, $\nu^{(\mathrm{g})} = (s+t+\cdots)-(a+b+\cdots)$. V případě ideálního roztoku je tedy rovnovážná konstanta číselně rovna podílu rychlostních konstant přímé i zpětné reakce. Toto tvrzení však platí jen pro elementární reakce.

12.7 *Mechanismy chemických reakcí*

Zamysleme se nad jednou z formálně nejjednodušších chemických reakcí, nad hořením vodíku

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\,\mathrm{O_2} \;\rightarrow\; \mathrm{H_2O} \tag{12.56}$$

Rovnice správně vystihuje stechiometrické poměry mezi reaktanty. Z hlediska chemické kinetiky je však absurdní. Říká totiž: potká se molekula vodíku s polovinou molekuly kyslíku a vytvoří molekulu vody. Někteří chemici patrně proto preferují zápisy chemických reakcí ve tvarech neobsahujících zlomky

$$2\,\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \;\rightarrow\; 2\,\mathrm{H_2O} \tag{12.57}$$

Tento zápis říká: potkají se dvě molekuly vodíku s jednou molekulou kyslíku a vytvoří dvě molekuly vody. Ani toto však není pravda, skutečnost je složitější. Nechť reakce probíhá například následujícím způsobem. Nejprve při střetu molekuly kyslíku a molekuly vodíku vzniknou dva radikály

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} \;\rightarrow\; \mathrm{HO_2^{\bullet}} + \mathrm{H^{\bullet}}$$

Ty se účastní dalších reakcí. Radikál $\mathrm{HO_2^{\bullet}}$ reaguje s molekulou vodíku za vzniku vody a nového radikálu $\mathrm{OH^{\bullet}}$

$$\mathrm{HO_2^{\bullet}} + \mathrm{H_2} \;\rightarrow\; \mathrm{H_2O} + \mathrm{OH^{\bullet}}$$

Radikál vodíku reaguje s molekulou kyslíku

$$\mathrm{H^{\bullet}} + \mathrm{O_2} \;\rightarrow\; \mathrm{O^{\bullet}} + \mathrm{OH^{\bullet}}$$

Radikál kyslíku reaguje dále

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{O^{\bullet}} \;\rightarrow\; \mathrm{H^{\bullet}} + \mathrm{OH^{\bullet}}$$

Nakonec radikál $\mathrm{OH^{\bullet}}$ reaguje s molekulou vodíku

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{OH^{\bullet}} \;\rightarrow\; \mathrm{H_2O} + \mathrm{H^{\bullet}}$$

Není třeba se učit tento sled reakcí nazpaměť. Zapamatujte si však následující: **Není-li reakce elementární, pak je sledem elementárních reakcí. Tomuto sledu říkáme mechanismus reakce.**

Studium mechanismů chemických reakcí se skládá ze dvou úloh. První je navržení mechanismu. To je předmětem intenzivního experimentálního a teoretického bádání. Druhou úlohou

je ověření mechanismu. Je třeba nejprve vyřešit soustavu kinetických rovnic (ve výše uvedeném příkladě hoření vodíku je to soustava pěti diferenciálních rovnic) a zjistit, zda řešení je v souladu s kinetickými daty. Kromě toho se obvykle žádá, aby řešení bylo v analytickém tvaru.

Velmi často se v mechanismech vyskytují nestálé meziprodukty: radikály ($A^{\bullet}$), aktivované (tj. energeticky bohaté) molekuly (A^{*}) nebo aktivované komplexy ($A^{\#}$). Protože jde o vysoce reaktivní částice, jsou jejich koncentrace velmi malé a tudíž experimentálně obtížně dostupné. Proto se žádá, aby se ve výsledných rovnicích jejich koncentrace nevyskytovaly. To je další požadavek omezující výběr mechanismů.

12.7.1 *Některá zjednodušení při řešení mechanismů*

Uvedli jsme dva obvyklé požadavky na řešení mechanismů chemických reakcí:

1. řešení se hledá v analytickém tvaru,
2. nevyskytují se v něm koncentrace nestálých meziproduktů.

Při řešení je proto třeba používat jistá zjednodušení. Nejčastějšími jsou tři, z historických důvodů nazývané „principy“:

- princip řídícího děje,
- princip ustáleného stavu,
- princip předřazené rovnováhy.

Řídícím dějem nazýváme takový fyzikálně chemický proces[1], který má rozhodující vliv na rychlost vzniku konečných produktů. Je to obvykle buď nejrychlejší, nebo nejpomalejší z reakcí vystupujících v navrženém mechanismu. Například u bočných reakcí (viz 12.6.2) je řídícím dějem nejrychlejší reakce. Spotřebuje výchozí látky dříve, než se konkurenční reakce stačí rozběhnout. Při řešení se můžeme soustředit jen na tuto reakci a ostatní bočné reakce ignorovat. U následných reakcí (viz 12.6.3) je řídícím dějem naopak nejpomalejší reakce.

U složitějších mechanismů je věcí logické úvahy, které z reakcí můžeme s ohledem na princip řídícího děje v mechanismu vynechat. Použití tohoto principu má však smysl jen v těch případech, kdy se rychlostní konstanty reakcí liší řádově. Čím větší jsou rozdíly mezi nimi, tím je jeho použití opodstatněnější.

Princip ustáleného stavu nachází uplatnění u mechanismů, v nichž vystupují nestálé meziprodukty. Princip je založen na předpokladu, že koncentrace nestálých meziproduktů krátce

[1] Nemusí nutně jít o chemickou reakci, může to být i fyzikální děj, např. difuze.

po začátku reakce nabudou hodnot, které se prakticky již dále nemění. Je-li nestálým meziproduktem například aktivovaná molekula A^*, je matematickým vyjádřením tohoto předpokladu vztah

$$\frac{\mathrm{d}c_{A^*}}{\mathrm{d}\tau} = 0 \tag{12.58}$$

Tuto situaci vystihuje koncentrace látky B na obr. 12.7b. Pomocí výše uvedené rovnice pak můžeme ve výsledné kinetické rovnici eliminovat (zpravidla neznámou) koncentraci aktivovaných molekul c_{A^*}. Příklad použití principu ustáleného stavu najdeme v oddíle věnovaném řetězovým reakcím (viz 12.7.4).

Princip předřazené rovnováhy nachází uplatnění u některých následných reakcí, z nichž je alespoň jedna vratná. Zvolme jako jednoduchý příklad následující mechanismus

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{AB}^{\#} \xrightarrow{k_3} \mathrm{P} \tag{12.59}$$

Výchozí látky A, B nejprve vratně reagují na meziprodukt $\mathrm{AB}^{\#}$, který dále reaguje na konečný produkt P. Jestliže vratná reakce probíhá mnohem rychleji než reakce meziproduktu na látku P, tj. $k_1, k_2 \gg k_3$, znamená to, že mezi výchozími látkami a meziproduktem je ustavena rovnováha. Ta se sice neustále narušuje přeměnou meziproduktu na látku P, ale díky větším rychlostem vratných reakcí se neustále obnovuje. Matematickým vyjádřením tohoto principu je rovnice

$$\frac{k_1}{k_2} = K \approx \frac{c_{\mathrm{AB}^{\#}}}{c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}}} \tag{12.60}$$

ze které snadno vyjádříme neznámou koncentraci meziproduktu

$$c_{\mathrm{AB}^{\#}} = K c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}} \tag{12.61}$$

Příklad použití principu předřazené rovnováhy uvádíme v oddíle homogenní katalýzy 12.7.5.

12.7.2 *Lindemannův mechanismus*

Je známo, že řada homogenních chemických reakcí typu

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}$$

probíhajících v plynné fázi se řídí rychlostní rovnicí prvního řádu. Zdánlivě se jedná o monomolekulární přeměnu. Lindemann pro tyto reakce navrhl následující mechanismus (který byl posléze na základě přesných experimentálních dat i potvrzen). Nejprve při srážce dvou molekul výchozí látky dojde k tomu, že jedna z molekul se stane aktivovanou, energeticky bohatší než jsou běžné molekuly A

$$\mathrm{A} + \mathrm{A} \underset{\mathrm{k_2}}{\overset{\mathrm{k_1}}{\rightleftarrows}} \mathrm{A} + \mathrm{A}^* \tag{12.62}$$

Aktivovaná molekula může svou přebytečnou energii ztratit další srážkou s obyčejnou molekulou A, viz zpětná reakce. Nedojde-li včas k takové srážce, rozpadá se aktivovaná molekula samovolně na produkt

$$\mathrm{A}^* \xrightarrow{\mathrm{k_3}} \mathrm{B} \tag{12.63}$$

Pro rychlost přírůstku koncentrace produktu platí

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} = k_3 c_{\mathrm{A}^*} \tag{12.64}$$

Aby byla tato rovnice použitelná, je třeba vyjádřit experimentálně nedostupné koncentrace aktivovaných molekul pomocí koncentrace výchozí látky. Použijme princip ustáleného stavu

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}^*}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_\mathrm{A}^2 - k_2 c_\mathrm{A} c_{\mathrm{A}^*} - k_3 c_{\mathrm{A}^*} = 0 \tag{12.65}$$

Odtud snadno dostaneme

$$c_{\mathrm{A}^*} = \frac{k_1 c_\mathrm{A}^2}{k_3 + k_2 c_\mathrm{A}} \tag{12.66}$$

a po dosazení do předchozí rovnice dojdeme k výslednému vztahu

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} = k_3 \frac{k_1 c_\mathrm{A}^2}{k_3 + k_2 c_\mathrm{A}} \tag{12.67}$$

Není to kinetická rovnice žádné jednoduché reakce (viz 12.1.2) a nemůžeme proto mluvit o jejím řádu. Zkusme ji analyzovat. Je-li $k_2 c_\mathrm{A} \gg k_3$, přejde rovnice na vztah pro první řád. Je-li $k_2 c_\mathrm{A} \ll k_3$ (ke konci reakce), jeví se nám daná reakce jako reakce druhého řádu. Tento zvrat reakčního řádu byl skutečně u reakcí tohoto typu za velmi nízkých tlaků výchozí látky pozorován.

12.7.3 *Fotochemické reakce*

Fotochemickými nazýváme takové reakce, které jsou iniciovány světlem, či obecněji elektromagnetickým zářením. Ze základní školy známe příklad fotochemické reakce, na níž je biosféra závislá – fotosyntézu. Z běžného života známe i řadu jiných fotochemických reakcí. Je na nich založena např. klasická fotografie nebo pigmentace kůže při opalování.

Jak probíhá fotochemická reakce? Molekula absorbuje foton, kvantum elektromagnetického záření. Získanou energii může využít ke zrychlení svého translačního pohybu, ke zvýšení energie rotace či vibrací meziatomových vazeb. Může také reagovat s jinou molekulou, což nás v tomto oddíle především zajímá.

U fotochemických reakcí je hodnotícím kritériem využití energie světla **kvantový výtěžek reakce**. Ten se značí symbolem Φ a je definován vztahem

$$\Phi = \frac{\text{počet zreagovaných molekul výchozí látky}}{\text{počet absorbovaných fotonů}} \tag{12.68}$$

Počet zreagovaných molekul se dá standardně určit některou z analytických metod. Jak však určíme počet zreagovaných fotonů? Snadno. Můžeme změřit celkovou absorbovanou energii E_{abs}. Připomeňme si, že energie jednoho fotonu je dána Planckovým vztahem

$$E_\nu = h\nu \tag{12.69}$$

kde h je Planckova konstanta a ν frekvence elektromagnetického záření. Počet absorbovaných fotonů je pak

$$n = \frac{E_{\text{abs}}}{E_\nu}$$

Ze vztahu (12.68) by se dalo očekávat, že kvantový výtěžek reakce bude číslo mezi nulou a jednou. Hodnoty nula nabývá, když k fotochemické reakci vůbec nedojde, jedné, když každý absorbovaný foton vyvolá reakci. Byly však zjištěny i reakce, u kterých je $\Phi > 1$. Proč je to možné? Uvedeme jako příklad rozklad jodovodíku, pro nějž byla experimentálně nalezena hodnota $\Phi = 2$:

$$2\,\mathrm{HI} \;\rightarrow\; \mathrm{H_2} + \mathrm{I_2} \tag{12.70}$$

Rozklad probíhá za účinku světla. Molekula jodovodíku pohltí foton, načež dojde k rozpadu vazby mezi atomy

$$\mathrm{HI} + h\nu \;\rightarrow\; \mathrm{H}^\bullet + \mathrm{I}^\bullet \tag{12.71}$$

kde symbolem $h\nu$ je míněna energie fotonu. Radikály reagují dále, tentokrát již bez pomoci fotonů

$$\mathrm{H}^{\bullet} + \mathrm{HI} \rightarrow \mathrm{H_2} + \mathrm{I}^{\bullet} \tag{12.72}$$

$$2\,\mathrm{I}^{\bullet} \rightarrow \mathrm{I_2} \tag{12.73}$$

Spočítejme kvantový výtěžek reakce. Byl pohlcen jeden foton, zreagovaly dvě molekuly jodovodíku:

$$\Phi = \frac{2}{1} = 2$$

což je v souladu s výše zmíněnou experimentální hodnotou.

Hodnota $\Phi > 1$ signalizuje tzv. řetězový průběh reakce, přičemž další články „řetězu reakcí“ již nejsou iniciovány fotochemicky. Řetězovými reakcemi se zabýváme v následujícím oddíle.

12.7.4 *Řetězové reakce*

S nejjednodušším příkladem řetězové reakce jsme se seznámili v předcházejícím oddíle, aniž bychom definovali, co řetězová reakce je. **Řetězovou reakcí** rozumíme sled elementárních reakcí, pro který je typická tvorba a zánik radikálů.

U řetězových reakcí mluvíme o třech stadiích:

- iniciace,
- propagace,
- terminace.

U chemických reakcí rozlišujeme různé případy iniciace. Je-li řetězová reakce „nastartována“ světlem, hovoříme o **fotoiniciaci**, viz konec minulého oddílu. Je-li vzbuzena teplem, mluvíme o **termické iniciaci**. Jsou známy i **chemické iniciace**, např. působením peroxidů.

Propagací rozumíme cyklicky probíhající sled reakcí (cyklus), při kterých zanikají a vznikají radikály. **Kinetickou délkou řetězce** nazýváme průměrný počet cyklů, než dojde k terminaci.

Terminace je posledním stádiem reakcí. Při ní dochází k zániku radikálů, buď vzájemnou reakcí, nebo při nárazu na stěnu.

Pokusíme se výše uvedené pojmy ilustrovat na příkladu hoření vodíku v chlóru[2]. Tedy

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{Cl_2} \rightarrow 2\,\mathrm{HCl} \tag{12.74}$$

[2]Hořením se rozumí chemická reakce, při které jsou emitovány fotony viditelného světla. Nejčastěji se takových reakcí účastní kyslík.

Reakce probíhá takto:

iniciace:
$$\mathrm{Cl_2} \xrightarrow{k_1} 2\,\mathrm{Cl^\bullet} \tag{12.75}$$

propagace:
$$\left.\begin{aligned} \mathrm{Cl^\bullet} + \mathrm{H_2} &\xrightarrow{k_2} \mathrm{HCl} + \mathrm{H^\bullet} \\ \mathrm{H^\bullet} + \mathrm{Cl_2} &\xrightarrow{k_3} \mathrm{HCl} + \mathrm{Cl^\bullet} \end{aligned}\right\} \quad \textbf{cyklus} \tag{12.76}$$

terminace:
$$2\mathrm{Cl^\bullet} \xrightarrow{k_4} \mathrm{Cl_2} \tag{12.77}$$

V tomto příkladu lze reakci vyvolat např. termickou iniciací. Povšimněte si, že při ní disociuje molekula chlóru, ale ne molekula vodíku. Vazba mezi dvěma atomy vodíku je pevnější a vlivu tepla lépe odolává.

Do cyklu propagace vstupuje radikál chlóru. Výsledkem interakce s vodíkovou molekulou je vznik radikálu vodíku. Radikál vodíku reakcí s molekulou chlóru obnoví chlórový radikál. A tento proces se neustále opakuje. Kinetická délka řetězce je zde impozantní, 10^6.

K terminaci uvedeného mechanismu dochází reakcí mezi dvěma radikály chlóru.

Kinetickou rovnici pro danou řetězovou reakci lze psát takto

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}\tau} = k_2 c_{\mathrm{Cl^\bullet}} c_{\mathrm{H_2}} + k_3 c_{\mathrm{H^\bullet}} c_{\mathrm{Cl_2}} \tag{12.78}$$

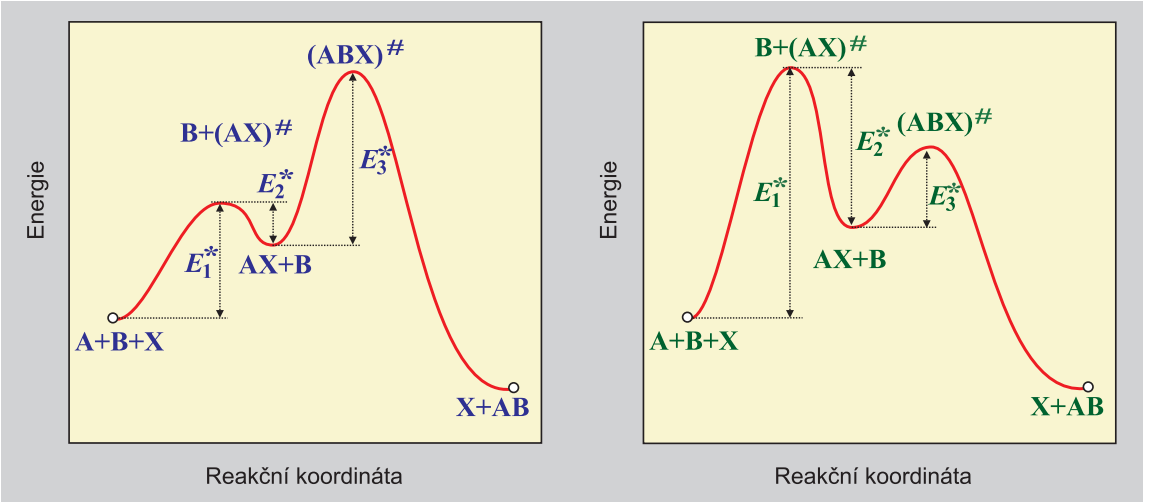
Vystupují v ní koncentrace radikálů, které je nutno vyjádřit pomocí měřitelných koncentrací ostatních látek v reakci. Použijeme k tomu princip ustáleného stavu (viz odd. 12.7.1)

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Cl^\bullet}}}{\mathrm{d}\tau} = 0\,, \qquad \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{H^\bullet}}}{\mathrm{d}\tau} = 0$$

Z těchto dvou rovnic odvoďte sami vztahy pro koncentrace atomového chlóru a atomového vodíku a výslednou kinetickou rovnici. Výsledek: $\mathrm{d}c_{\mathrm{HCl}}/\mathrm{d}\tau = 2k_2\sqrt{k_1/k_4}\sqrt{c_{\mathrm{Cl_2}}}c_{\mathrm{H_2}}$.

Uvedená řetězová reakce se nazývá reakce s **nerozvětveným řetězcem**. Ve stádiu propagace při ní vzniká právě tolik radikálů, kolik jich zaniká. Konkrétně při reakcích (12.76) vznikne jeden radikál a zanikne též jeden radikál. Kdyby tomu tak nebylo, nemohli bychom použít princip ustáleného stavu.

Existují i řetězové reakce s **rozvětveným řetězcem**, kdy ve stádiu propagace vzniká více radikálů, než zaniká. Takové reakce mívají výbušný charakter (např. reakce vodíku s kyslíkem).



Obr. 12.9: Reakční koordináta pro katalyzované reakce. **Vlevo:** energetická bariéra E_1^* pro vznik meziproduktu AX Arrheniova typu je menší než pro druhý krok, **vpravo:** energetická bariéra E_1^* pro vznik meziproduktu van't Hoffova typu je větší než pro druhý krok

12.7.5 *Homogenní katalýza*

Katalyzované reakce obecně představují další skupinu reakcí, u kterých je velmi důležitá znalost jejich mechanismu. Uvažujme jako příklad homogenně katalyzovanou reakci

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \;\rightarrow\; \mathrm{AB} \tag{12.79}$$

a předpokládejme, že ji urychluje katalyzátor X. Mechanismus reakce může být následující. Výchozí látka A vytvoří s katalyzátorem nejprve meziprodukt AX

$$\mathrm{A} + \mathrm{X} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{AX} \tag{12.80}$$

Jedná se o reaktivní meziprodukt, který může reagovat s látkou B

$$\mathrm{AX} + \mathrm{B} \;\xrightarrow{k_3}\; \mathrm{AB} + \mathrm{X} \tag{12.81}$$

Uvolněná molekula katalyzátoru pak může opět reagovat s další molekulou A. Rychlost přírůstku koncentrace produktu je v daném případě

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AB}}}{\mathrm{d}\tau} = k_3 c_{\mathrm{AX}} c_{\mathrm{B}} \tag{12.82}$$

Problém je se stanovením koncentrace meziproduktu AX. Předpokládejme nejprve, že rychlosti přímé a zpětné reakce v rovnici (12.80) jsou mnohem vyšší než rychlost reakce (12.81), k_1,$k_2 \gg k_3$. Podle rov. (12.16) to znamená, že výška energetické bariéry pro vznik meziproduktu je nižší než pro reakci meziproduktu na produkty, viz obr. 12.9[3]. Potom můžeme k určení c_{AX} použít princip předřazené rovnováhy (viz 12.7.1)

$$K \approx \frac{c_{\mathrm{AX}}}{c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{X}}} \quad \Longrightarrow \quad c_{\mathrm{AX}} = K c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{X}} \tag{12.83}$$

Po dosazení do (12.82) dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AB}}}{\mathrm{d}\tau} = k_3 K c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{X}} c_{\mathrm{B}} \tag{12.84}$$

Koncentrace katalyzátoru je konstantní. Proto

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AB}}}{\mathrm{d}\tau} = k' c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}} \qquad \text{kde} \qquad k' = k_3 K c_{\mathrm{X}} \tag{12.85}$$

Reakce je formálně druhého řádu. Říkáme, že nestálý meziprodukt je **Arrheniova typu**.

Předpokládejme nyní naopak, že reakce (12.81) je velmi rychlá, $k_3 \gg k_1$,k_2. V takovém případě se meziprodukt AX nehromadí, ale okamžitě reaguje podle (12.81). Jeho koncentrace bude po celou dobu reakce malá a prakticky konstantní (situaci ilustruje obr. 12.7b). Použijeme proto princip ustáleného stavu (viz odd. 12.7.1),

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AX}}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{X}} - k_2 c_{\mathrm{AX}} - k_3 c_{\mathrm{AX}} c_{\mathrm{B}} = 0 \quad \Longrightarrow \quad c_{\mathrm{AX}} = \frac{k_1 c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{X}}}{k_2 + k_3 c_{\mathrm{B}}} \tag{12.86}$$

[3] Pozorný čtenář by mohl namítnout, že to z rov. (12.16) nevyplývá, protože předexponenciální faktory obou reakcí se mohou lišit. Obvykle se však mnoho neliší a hlavní část rychlostní konstanty je dána exponenciálním členem.

Dosadíme získaný vztah pro c_{AX} do (12.82) a dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AB}}}{\mathrm{d}\tau} = k'' \frac{c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{B}}}{k_2 + k_3 c_{\mathrm{B}}} \qquad \text{kde} \qquad k'' = k_3 k_1 c_{\mathrm{X}} \tag{12.87}$$

Tato diferenciální rovnice není kinetickou rovnicí jednoduché reakce (viz 12.1.2). Můžeme ji však zjednodušit. Protože jsme předpokládali, že $k_3 \gg k_2$, lze uvažovat též $k_3 c_{\mathrm{B}} \gg k_2$ a můžeme menší sčítanec ve jmenovateli zanedbat. Po jednoduché úpravě dostaneme

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AB}}}{\mathrm{d}\tau} = k''' c_{\mathrm{A}} \qquad \text{kde} \qquad k''' = k_1 c_{\mathrm{X}} \tag{12.88}$$

Reakce je formálně prvního řádu. V takovém případě říkáme, že nestálý meziprodukt je **van't Hoffova typu**.

Jak poznáme zda je meziprodukt AX Arrheniova, či van't Hoffova typu? Neznáme totiž číselné hodnoty rychlostních konstant, a proto nemůžeme rozhodnout, která je větší. Můžeme se řídit zkušeností. Jednoznačnou odpověď však dají experimentální kinetická data. Z nich můžeme některou z metod popsaných v 12.4 určit řád reakce. Bude-li první, platí rovnice (12.88), bude-li druhý, platí rovnice (12.85).

12.7.6 *Enzymově katalyzované reakce*

Velmi důležitou skupinu katalyzovaných reakcí tvoří reakce katalyzované enzymy. Všechny dosud známé enzymy jsou bílkoviny s velikostí molekul o průměru 10 až 100 nm. Velikost těchto molekul způsobuje, že enzymovou katalýzu lze zařadit jak do katalýzy homogenní, tak i heterogenní. Její teoretický rozbor může proto vycházet buď z tvorby meziproduktu spojováním molekul enzymu s molekulami výchozí látky v roztoku, nebo z adsorpce výchozí látky na povrchu molekul enzymu, což je krok typický pro heterogenní katalýzu. Přidržme se předpokladu, že se jedná o katalýzu v homogenní fázi. Enzymová katalýza se vyznačuje dvěma významnými rysy – specifičností a vysokou účinností. Pro ilustraci – enzym ureasa katalyzuje velice efektivně hydrolýzu močoviny i při poměru 1 díl enzymu na 10 milionů dílů roztoku, zatímco na rychlost hydrolýzy substitučních derivátů močoviny nemá pozorovatelný vliv.

Mechanismus enzymově katalyzovaných reakcí byl objeven na začátku 20. století. Podle autorů je označován jako **mechanismus Michaelise a Mentenové**. Modeluje reakci výchozí

látky (substrátu) S na produkt P za katalytického účinku enzymu E takto

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{ES} \overset{k_3}{\rightarrow} \mathrm{E} + \mathrm{P} \tag{12.89}$$

kde ES je komplex enzymu se substrátem. Pro rychlost přírůstku koncentrace produktu platí

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}\tau} = k_3 c_\mathrm{ES} \tag{12.90}$$

Koncentrace komplexu enzym–substrát (ES) není experimentálně dostupná. Protože však enzymy jsou velmi účinné katalyzátory, je jich potřeba velmi málo, $c_\mathrm{ES} < c_\mathrm{E0} \ll c_\mathrm{S}$. Toto velmi malé c_ES se nemůže ani rychle měnit s časem, platí tedy princip ustáleného stavu (viz odd. 12.7.1)

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{ES}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_\mathrm{E} c_\mathrm{S} - k_2 c_\mathrm{ES} - k_3 c_\mathrm{ES} = 0$$

Odtud dostaneme

$$c_\mathrm{ES} = \frac{k_1}{k_2 + k_3} c_\mathrm{E} c_\mathrm{S} = \frac{c_\mathrm{E} c_\mathrm{S}}{K_\mathrm{M}}$$

kde $K_\mathrm{M} = \dfrac{k_3 + k_2}{k_1}$ se nazývá **Michaelisova konstanta**. Dosadíme za c_ES do rovnice (12.90) a dostaneme

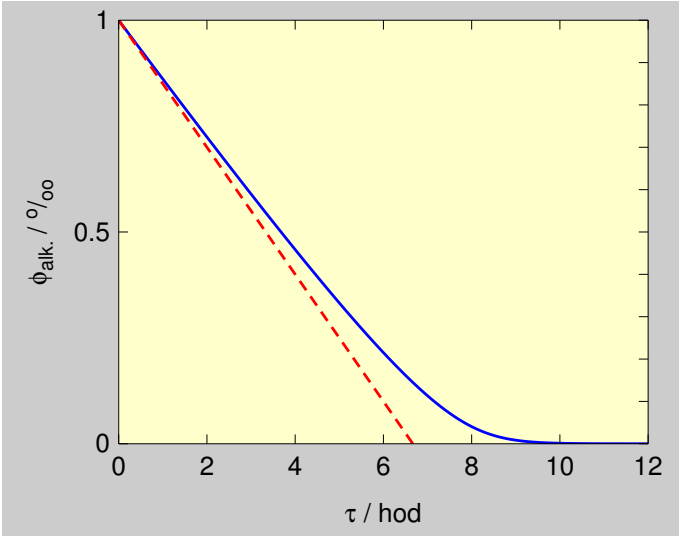
$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{k_3}{K_\mathrm{M}} c_\mathrm{E} c_\mathrm{S} \tag{12.91}$$

Zbývá ještě jeden problém. Koncentrace volného enzymu c_E není, stejně jako koncentrace komplexu c_ES, známa. Pokud je známa počáteční koncentrace enzymu c_E0, pro kterou platí $c_\mathrm{E0} = c_\mathrm{E} + c_\mathrm{ES}$, lze napsat

$$c_\mathrm{E} = c_\mathrm{E0} - c_\mathrm{ES} = c_\mathrm{E0} - \frac{c_\mathrm{E} c_\mathrm{S}}{K_\mathrm{M}} \quad \Longrightarrow \quad c_\mathrm{E} = \frac{c_\mathrm{E0}}{1 + c_\mathrm{S}/K_\mathrm{M}} \tag{12.92}$$

Po dosazení do (12.91) a dostaneme kinetickou rovnici pro přírůstek koncentrace produktu

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}\tau} = k_3 \frac{c_\mathrm{E0} c_\mathrm{S}}{K_\mathrm{M} + c_\mathrm{S}} \tag{12.93}$$



Obr. 12.10: Odbourávání alkoholu mechanismem Michaelise-Mentenové v organismu pro $v_{\max} = 0{,}12\,\mathrm{g\,dm^{-3}\,hod^{-1}}$ a $K_\mathrm{M} = 0{,}06\,\mathrm{g\,dm^{-3}}$ (gramy alkoholu na litr tělesných tekutin). Obsah alkoholu v krvi je uveden v objemových promile. Počáteční část křivky je prakticky lineární (aproximace reakcí nultého řádu, - - -), pro velmi nízké koncentrace (konec křivky ——) přejde v klesající exponenciálu (reakce 1. řádu)

Uvažujme případ, kdy koncentrace substrátu je vysoká a platí $c_\mathrm{S} \gg K_\mathrm{M}$. Potom můžeme K_M ve jmenovateli zlomku zanedbat a zjednodušit kinetickou rovnici na

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{S}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}\tau} = k_3 c_{\mathrm{E}0} \tag{12.94}$$

Reakce je pak formálně nultého řádu vzhledem k substrátu S. Druhým krajním případem je $c_\mathrm{S} \ll K_\mathrm{M}$, tj. koncentrace substrátu je velmi nízká. Potom

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{k_3 c_{\mathrm{E}0}}{K_\mathrm{M}}\, c_\mathrm{S} \tag{12.95}$$

Reakce je formálně prvního řádu vzhledem k substrátu S.

Zpravidla však neznáme ani počáteční koncentraci enzymu (představte si třeba odbourávání léku v játrech). Jediné, co umíme měřit, jsou koncentrace substrátu a produktu (přitom platí

$c_S + c_P = c_{S0}$, protože $c_{ES} \approx 0$) a jejich závislosti na čase. Rychlost reakce se pak popisuje veličinou

$$v_{max} = k_3 c_{E0}$$

která je, jak vyplývá z (12.94), rovna maximální rychlosti reakce (za přebytku enzymu). Měřit tedy můžeme pouze součin $k_2 c_{E0}$ a nepoznáme, jestli rychlost je dána účinnějším enzymem (větší k_3), jehož stačí méně (menší c_{E0}) nebo naopak. Dosazením dostaneme kinetické rovnice (12.93)–(12.95) v konečném tvaru

$$\frac{\mathrm{d}c_P}{\mathrm{d}\tau} = \begin{cases} v_{max}\dfrac{c_S}{K_M + c_S} & \text{obecně} \\ v_{max} & c_S \gg K_M \\ \dfrac{v_{max}}{K_M}\, c_S & c_S \ll K_M \end{cases} \tag{12.96}$$

Jako příklad je na obr. 12.10 uveden průběh odbourávání alkoholu v krvi (bez uvažování procesu vstřebávání po vypití alkoholického nápoje), který se řídí kinetikou Michaelise-Mentenové. Michaelisova konstanta je však tak malá, že pro prakticky významné koncentrace (nad 0,2 promile) lze předpokládat lineární vztah (nultý řád) daný v_{max} (čárkovaná přímka).

12.7.7 *Heterogenní katalýza*

Při heterogenní katalýze je katalyzátor obvykle v pevném stavu. Reagující směs může být plynná nebo kapalná. Soustřeďme se na případ v praxi nejběžnější, kdy katalyzátorem je pevná látka a reagující látky jsou plynné. K vlastní reakci tak dochází na rozhraní dvou fází. Aby k této reakci mohlo dojít, musí se reaktant nejprve adsorbovat na povrch katalyzátoru (adsorbentu)[4]. Molekuly plynu mohou být na povrchu vázány v zásadě dvěma způsoby. Při fyzikální adsorpci (fyzisorpci) jsou molekuly plynu (adsorbátu) na povrchu vázány vlivem fyzikálních mezimolekulárních sil. Jsou to síly téhož typu, které působí kondenzaci par v kapalinu a jsou nazývány van der Waalsovy síly. Adsorpce je tedy vždy pochod exotermický a např. adsorpční teplo fyzikální adsorpce je řádově rovno kondenzačním teplům. Fyzikální adsorpce není selektivní, tj. adsorpční schopnosti látek příliš nezávisejí na jejich chemické povaze. Při tzv. chemisorpci jsou molekuly adsorbátu k povrchu pevné látky vázány působením valenčních sil povrchových molekul pevné fáze, která vytváří elektronovou vazbu s adsorbovanou molekulou plynné látky. Na rozdíl od

[4] Deatilní výklad o adsorpci najdete v odd. 10.2.4, zde se omezíme na přehled základních vlastností.

fyzikální adsorpce je selektivní – adsorpční schopnosti látek jsou dány jejich chemickým složením. Právě chemisorpce se uplatňuje při heterogenní katalýze. Naadsorbované množství roste se specifickým povrchem adsorbentů, proto jsou pro adsorpci nejvhodnější práškovité a porézní látky. Specifický povrch některých pevných porézních materiálů dosahuje hodnot stovek metrů čtverečních na jeden gram hmotnosti. Dobrými adsorbenty jsou především aktivní uhlí, oxid hlinitý a silikagel. Zmíněné materiály se často používají jako nosiče (základní složky) pevných katalyzátorů. Na tyto nosiče jsou pak v jemné disperzní formě nanášeny složky důležité pro chemisorpci (zejména kovy).

Základní mechanismus heterogenně katalyzované reakce začíná adsorpcí reaktantu na aktivním místě povrchu katalyzátoru. Uvažujme pro jednoduchost reakci

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B} \tag{12.97}$$

kde látka A je jediným výchozím reaktantem. Molekula A se adsorbuje na volné aktivní centrum povrchu L

$$\mathrm{A} + \mathrm{L_v} \underset{\mathrm{k_2}}{\overset{\mathrm{k_1}}{\rightleftarrows}} \mathrm{A.L} \tag{12.98}$$

Rovnovážná konstanta tohoto pochodu je definována vztahem

$$K_{\mathrm{ads}} = \frac{c_{\mathrm{A.L}}}{c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{L_v}}} \tag{12.99}$$

Je vhodné si uvědomit, že obecně je rovnovážná konstanta definována pomocí aktivit a tudíž, přísně vzato, symbol c zde představuje, stejně jako v oddíle (12.6.5), podíl aktuální koncentrace ke koncentraci standardní ($c^{\mathrm{st}} = 1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$). Symbol $c_{\mathrm{A.L}}$ pak značí koncentraci naadsorbovaného reaktantu A.L, c_{A} koncentraci volného reaktantu A a $c_{\mathrm{L_v}}$ koncentraci volných aktivních center $\mathrm{L_v}$. Pro vyjádření rovnovážné konstanty tohoto pochodu K_{ads} musíme být schopni určit koncentraci naadsorbovaného reaktantu A.L, s výhodou se při tom využívá bilance aktivních center

$$c_{\mathrm{L_0}} = c_{\mathrm{L_v}} + c_{\mathrm{A.L}} \tag{12.100}$$

kde $c_{\mathrm{L_0}}$ je celková koncentrace aktivních center. Spojením vztahu (12.99) a (12.100) lze nyní vyjádřit koncentraci naadsorbovaného reaktantu A.L pomocí experimentálně dostupných veličin

$$c_{\mathrm{A.L}} = \frac{K_{\mathrm{ads}} c_{\mathrm{A}} c_{\mathrm{L_0}}}{1 + K_{\mathrm{ads}} c_{\mathrm{A}}} \tag{12.101}$$

Při kvantitativním popisu adsorpce se vžilo použití bezrozměrné veličiny θ, která vyjadřuje **stupeň pokrytí povrchu**. Pro daný katalyzátor je v daném okamžiku stupeň pokrytí dán poměrem počtu obsazených aktivních center k celkovému počtu aktivních center

$$\theta = \frac{c_{\mathrm{A.L}}}{c_{\mathrm{L_0}}} \tag{12.102}$$

Zde je dobře patrná analogie s enzymovou katalýzou. Komplex enzym–substrát je formálně analogický adsorbované molekule A.L. Dosazením za $c_{\mathrm{A.L}}$ ze vztahu (12.101) dostáváme pro stupeň pokrytí katalyzátoru θ výraz

$$\theta = \frac{K_{\mathrm{ads}} c_{\mathrm{A}}}{1 + K_{\mathrm{ads}} c_{\mathrm{A}}} \tag{12.103}$$

Jestliže se jedná o adsorpci plynu, který splňuje stavovou rovnici ideálního plynu $p_{\mathrm{A}} = c_{\mathrm{A}} \boldsymbol{R} T$, může být poslední výraz přepsán do tvaru

$$\theta = \frac{b p_{\mathrm{A}}}{1 + b p_{\mathrm{A}}} \tag{12.104}$$

kde $b = K_{\mathrm{ads}}/(\boldsymbol{R}T)$. Rovnice (12.104) je známa jako **Langmuirova adsorpční izoterma**. Povšimněte si opět analogie s rovnicí (12.92) v mechanismu Michaelise a Mentenové.

Vraťme se ke kinetickému popisu heterogenně katalyzované reakce. Jestliže budeme předpokládat, že rychlost určujícím krokem je přeměna adsorbované výchozí látky na produkt, tedy krok

$$\mathrm{A.L} \xrightarrow{\mathrm{k_3}} \mathrm{B} \tag{12.105}$$

pak pro rychlost tohoto kroku lze zapsat kinetickou rovnici

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}\tau} = k_3 \theta c_{\mathrm{L_0}} = \frac{k_3 K_{\mathrm{ads}} c_{\mathrm{L_0}} c_{\mathrm{A}}}{1 + K_{\mathrm{ads}} c_{\mathrm{A}}} \tag{12.106}$$

Při aplikaci této rychlostní rovnice mohou nastat dva limitní případy. Při nízké hodnotě c_{A} je součin $K_{\mathrm{ads}} c_{\mathrm{A}} \ll 1$ a reakční rychlost je úměrná součinu parciálního tlaku reaktantu a celkového množství katalyzátoru. V opačném případě, při vysokých hodnotách c_{A}, platí $K_{\mathrm{ads}} c_{\mathrm{A}} \gg 1$ a reakční rychlost se stává nezávislou na tlaku reaktantu. Říkáme, že katalyzátor je nasycen. Obdobným způsobem se odvozují i rychlostní rovnice pro složitější reakční schémata.

Katalytických procesů se široce využívá např. při oxidacích, hydrogenacích a při zpracování ropy (jak k výrobě pohonných hmot, tak surovin pro výrobu organických produktů formou krakování a reformování). V anorganické technologii je typickým příkladem katalyzované reakce syntéza amoniaku z prvků. Katalytické reakce mají mimořádný význam zejména při zpracování organických látek, protože organické látky mohou většinou podléhat velkému počtu termodynamicky schůdných reakcí a vhodný katalyzátor dovoluje „vybrat“ z těchto reakcí reakci žádanou a provést ji selektivně, aniž by významně probíhaly reakce nežádoucí. Přestože současná teorie katalýzy je rozsáhlým vědním oborem, obecně ještě není schopna předem určit katalyzátor pro libovolnou požadovanou reakci. Nalézání vhodných katalyzátorů zůstává především náplní experimentální činnosti.

Kapitola 13

Atomy a molekuly

Chemie, vzešlá ze středověké alchymie a nejrůznějších empirických poznatků o látkách, se ještě v osmnáctém století zabývala pouze „sléváním vodiček“. Přelom v chápání složení hmoty nastal v roce 1803, kdy J. Dalton publikoval moderní verzi atomové hypotézy. Tento model vedl nejen k rozvoji samotné chemie (Mendělejevova periodická tabulka na konci 19. století), ale stal se i základem Boltzmannovy kinetické teorie a statistické termodynamiky, která úspěšně vysvětlila (nejen) chování plynů. Všechny důkazy o existenci atomů a molekul však zůstávaly nepřímé – atomy nikdo neviděl[1], a tak ještě začátkem 20. stol. mohl E. Mach považovat atomovou teorii za pouhou neopodstatněnou hypotézu.

Na začátku 20. stol. se však podařilo rozložit atom na menší částečky – jádra a elektrony – a později jádra na protony a neutrony a ty dále na kvarky a gluony (to je však již doménou fyziky a vysokých energií). Tyto experimentální poznatky (spolu s problémem záření černého tělesa či fotoefektu) vedly k formulování kvantové teorie. Její aplikace na systémy složené z elektronů a jader, tzv. kvantová chemie, umí vysvětlit existenci, stabilitu a vlastnosti atomů a molekul, průběh chemických reakcí, spektroskopické vlastnosti a mnoho dalších jevů. Shoda teorie s experimentem dosahuje u jednoduchých systémů (které umíme přesně spočítat) neuvěřitelných dvanácti desetinných míst[2].

[1] To se změnilo až nedávno. Zařízení jako „Atomic force microscope“ umí detekovat a zobrazit jednotlivé atomy.

[2] Toto není samozřejmé. Např. teorie, která by z 92 protonů a 143 neutronů spočítala dostatečně přesně řekněme poločas rozpadu ^{235}U, není známa.

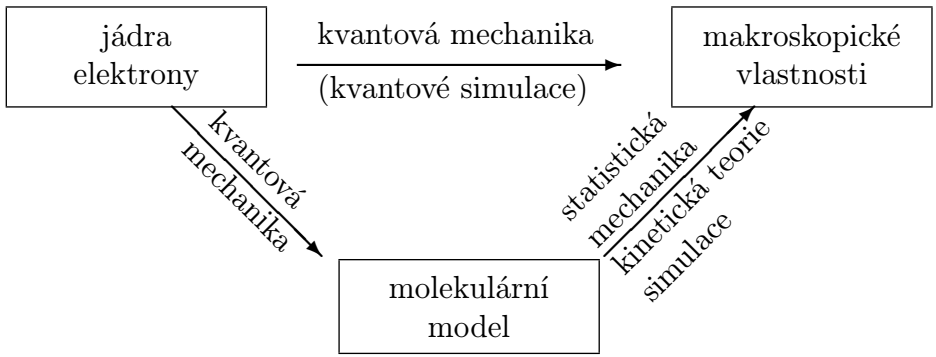
Vraťme se ale k fyzikální chemii. V úvodním kurzu jste se seznámili s klasickou termodynamikou. Principy této teorie byly formulovány axiomaticky – jako čtyři termodynamické „věty“ (nultá až třetí) zobecňující experimentální zkušenosti. Pro odvození termodynamických vztahů nebylo podstatné, zda jsou zkoumané systémy složeny elektronů a jader nebo z atomů a molekul. Toto jednak odpovídá historickému vývoji, protože základy termodynamiky byly položeny dříve, než byla všeobecně přijata atomová hypotéza, o kvantové teorii ani nemluvě, jednak nám umožňuje použít termodynamiku i na systémy, které se z atomů neskládají (záření, neutronové hvězdy), i když toto vás jako chemiky trápit nebude.

Takže situace je jednoduchá. Máme kvantovou chemii, která je schopná (v principu) popsat celou chemii. Vezmeme tedy systém, který nás zajímá, spočítáme, kolik jakých jader tam máme a kolik elektronů, nasypeme to do počítače, stiskneme tlačítko a přečteme výsledek. Tomu se říká výpočet *ab initio*, protože používáme pouze hodnoty základních přírodních konstant (Planckova konstanta, elementární náboj, hmotnosti částic). Pokud nám (třeba pro interpretaci spekter či chemických reakcí v plynné fázi) stačí málo atomů, jde to dobře. Potíž nastává, když potřebujeme studovat velké systémy (DNA, kapaliny), protože výpočetní náročnost kvantových metod prudce vzrůstá s počtem elektronů a jader. Nicméně dnes v r. 2008 již umíme nasypat do počítače 100 jader kyslíku, dvakrát tolik protonů a 1000 elektronů a dostat malinkou krychličku kapalné vody a spočítat *an initio* její hustotu, permitivitu apod. s přesností, která sice není závratná, ale ani směšná.

Jestliže chceme studovat systémy složené z ohromného množství atomů nebo molekul, musíme udělat mezikrok, zbavit se elektronů a jader a vytvořit **model molekuly**. Ten může být extrémně jednoduchý (hmotné body v případě ideálního plynu), jednoduchý (tvrdá kulička pro vysvětlení chování plynu) či složitý (model proteinu). Jednou z možností tvorby modelu jsou kvantové výpočty jedné či několika málo molekul. Alternativou (jedinou možnou v předkvantové éře) je matematické vyjádření apriorních představ o velikosti a tvaru molekul a silách mezi nimi.

I když máme model, není vždy jednoduché získat chování látky. Podle přístupů a použitých aproximací používáme následující postupy

- kinetická teorie plynů vychází z představy molekul pohybujících se prostorem a občas se srážejících,
- statistická termodynamika zkoumá chování systémů mnoha částic statisticky na základě pojmu pravděpodobnosti,



Obr. 13.1: Dělba práce mezi kvantovou chemií a statistickou termodynamikou

- molekulární simulace na základě molekulárního modelu (a výsledků obou výše uvedených metod) „uvaří“ v počítači model látky složený z mnoha molekul.

Mezi kvantovou chemií a těmito metodami tedy dochází k dělbě práce (viz obr. 13.1).

Na základě představy hmoty složené z atomů je možné jednoduše odvodit mnoho vztahů, které jsme zatím brali pouze jako experimentální poznatky, např. stavovou rovnici ideálního plynu či závislost (přesněji nezávislost) vnitřní energie ideálního plynu na objemu. Počítat lze viskozitu plynů i rychlost chemických reakcí. V kapitole o neideálním chování roztoků elektrolytů se seznámíme s Debyeovým-Hückelovým limitním zákonem, který lze těžko vysvětlit bez představy iontů v roztoku.

13.1 *Od jader a elektronů k atomům a molekulám*

13.1.1 *Hyperplocha potenciální energie – nástroj k pochopení molekulové struktury a reaktivity*

Koncept atomů a molekul vznikl před asi 200 lety na poli chemie a pro současného chemika tyto částice představují základ jeho myšlení. Potřebuje proto vědět, jak na sebe působí atomy v molekulách a jak na sebe působí molekuly mezi sebou. Pokud se fyzikálnímu chemikovi těchto informací dostane, bude (alespoň v principu) schopen vypočítat makroskopické vlastnosti látek. O charakteru působení mezi částicemi se můžeme něco dozvědět experimentálně. Kupříkladu vliv jedné nabité částice na druhou je formulován pomocí Coulombova zákona. Formulovat speciální zákon pro jednu každou molekulu by samozřejmě nebylo praktické a není to ani potřeba. Molekula totiž není nic jiného než chuchvalec kladně nabitých jader a záporně nabitých elektronů. A působení mezi těmito částicemi známe. Vlastnosti atomů a molekul můžeme proto získat ze znalosti pohybu elektronů a jader. Maličkou nepříjemností je, že atomy a molekuly jsou po čertech lehké částice. To by nás mohlo upozornit, že klasická mechanika nebude možná přiměřená pro popis elektronů a atomových jader. Z hodin fyziky si vzpomeneme, že „mírou kvantovosti“ mechanického objektu je jeho **de Broglieho vlnová délka**

$$\lambda = \frac{h}{(2mE)^{1/2}} \tag{13.1}$$

kde h je Planckova konstanta, m hmotnost objektu a E energie, se kterou se pohybuje. Pokud je vlnová délka našeho objektu výrazně menší než je jeho typický rozměr, můžeme s klidem použít rovnic klasické mechaniky. To, bohužel pro chemiky, není případ elektronů v molekulách. Atomová jádra se nacházejí někde na hranici. Použít pro popis jejich pohybu klasickou mechaniku není úplný nesmysl, a proto je také třeba kinetická teorie plynů schopna poskytnout rozumné předpovědi. Na druhou stranu u celé řady experimentů se kvantový charakter atomových jader (a tedy atomů) projevuje, typickým příkladem jsou vibrační spektra molekul.

Než pokročíme dále, zopakujme si něco málo o tom, co jsme se v lekcích z fyziky dozvěděli o mechanice mikrosvěta, tedy o kvantové mechanice. V klasické mechanice je stav částice dán její polohou a hybností. Pokud známe tyto veličiny v určitém čase, jsme také schopni vypočítat stav soustavy v jakémkoliv pozdějším či dřívějším čase. V kvantové mechanice ale nemůžeme vinou relací neurčitosti změřit polohu a hybnost s libovolnou přesností. Místo toho se musíme spokojit toliko s pravděpodobnostním popisem. V kvantové mechanice je stav částice dán znalostí

tzv. vlnové funkce $\psi(\vec{r})$, kde $\vec{r}$ je poloha částice. Čtverec absolutní hodnoty vlnové funkce je pak interpretován jako hustota pravděpobnosti nalezení částice v daném bodu prostoru, takže pravěpodobnost nalezení částice v objemu V je dána vztahem

$$\pi_V = \int_V |\psi(\vec{r})|^2 \mathrm{d}\vec{r} \tag{13.2}$$

Místo abychom „viděli“ kvantovou částici ostře a jasně, jak jsme zvyklí z klasické mechaniky, pozorujeme jen rozostřený oblak, jako kdybychom si nasadili silné dioptrické brýle. Tento oblak popisujeme vlnovou funkcí. Vlnová funkce se vyvíjí v čase a podobně jako v klasické mechanice se časový vývoj stavu (tedy polohy a hybností) řídí Newtonovými rovnicemi, tak v kvantové mechanice se časový vývoj stavu (tedy vlnové funkce) řídí **Schrödingerovou rovnicí**

$$\frac{ih}{2\pi}\frac{\partial\psi(\vec{r},\tau)}{\partial\tau} = \hat{H}\psi(\vec{r},\tau) \tag{13.3}$$

kde $\hat{H}$ je **Hamiltonův operátor**. V něm schována informace, jak na sebe působí částice (elektrony a jádra) v soustavě, kterou popisujeme[3]. Detaily této rovnice nejsou v tuto chvíli podstatné. Je pouze třeba si uvědomit, že pokud známe vlnovou funkci v určitém čase τ, pak pomocí Schrödingerovy rovnice jsme schopni vypočítat vlnovou funkci v libovolném okamžiku budoucnosti i minulosti. V klasické mechanice jsme byli zvyklí, že částice může mít libovolnou energii. Takže třeba kosmonaut letící po oběžné dráze si může vybrat dráhu, po které se chce pohybovat. V kvantové mechanice jsou ale povoleny jenom určité energie, tj. budeme-li měřit energii soustavy, naměříme vždy jen jednu z možných energetických hladin. Tyto hladiny jsou dány **stacionární (bezčasovou) Schrödingerovou rovnicí**:

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r}) = \mathcal{E}_i\psi_i(\vec{r}) \tag{13.4}$$

kde $\mathcal{E}_i$ jsou povolené hodnoty energií a $\psi_i(\vec{r})$ příslušné vlnové funkce. Tahle rovnice asi působí zvláštně, neboť nám zde vystupují dvě neznámé: energie a vlnová funkce. Vlnová funkce ale musí být „rozumná“, musí například platit normalizační podmínka, která zajišťuje, že částice se nachází někde v prostoru (viz rovnice 13.2)

$$\int_V |\psi(\vec{r})|^2 \mathrm{d}\vec{r} = 1 \tag{13.5}$$

[3] Pro jednoduchost jsme zapsali Schrödingerovu rovnici pro jednu částici. V případě více částic je ψ funkcí více poloh, $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots)$.

„Rozumné“ vlnové funkce přitom nalezneme pouze pro určité energie, podobně jako struna upevněná na obou koncích může vibrovat jen s určitými frekvencemi (a tedy energiemi).

Shrňme si výsledky kvantové mechaniky zajímavé pro chemiky:

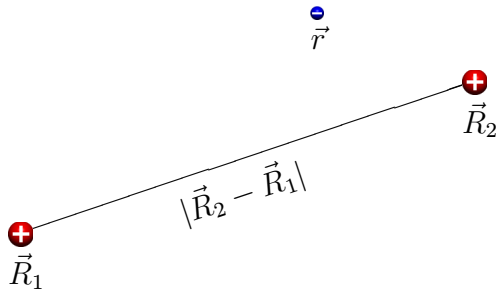
- Částice popisujeme pomocí vlnové funkce, obsahují informaci o pravděpodobnosti nalezení částice v daném bodu prostoru.
- Pohyb částice je v kvantové mechanice možný jen pro určité hodnoty energií, pohyb je tedy kvantován.

Řešením bezčasové Schrödingerovy rovnice pro molekulové systémy (přesněji pro elektrony) se zabývá **kvantová chemie**[4]. Příběh kvantové mechaniky v oblasti molekulových věd je hodný hollywoodského zpracování. Stručně – fenomenální a nezadržitelný úspěch. Kvantová mechanika objasnila stabilitu atomů a molekul, vysvětlila podstatu periodického systému prvků, byla schopna racionalizovat spektroskopická pozorování, učí nás, jak na sebe působí molekuly v kapalinách či pevné fázi a umožňuje nám porozumět podstatě chemických reakcí. Mnoho z těchto věcí jste již viděli v lekcích z anorganické či organické chemie, případně v hodinách fyziky. My se teď podíváme, jak se kvantová mechanika dívá na některé intuitivně zřejmé chemické pojmy jako je **geometrie molekuly**, **chemická reaktivita** a **síly mezi atomy či molekulami**.

Chemik má pod pojmem molekulová geometrie na mysli vzájemnou polohu atomových jader. Vezměme si jako nejjednodušší příklad molekuly ion molekuly vodíku, H_2^+. Tato molekula je směsí dvou protonů a jednoho elektronu. Geometrii takovéto soustavy je lze popsat pomocí tří vektorů (viz obr. 13.2). Stav této molekuly je popsán vlnovou funkcí závislou na těchto třech vektorech. Čtverec vlnové funkce nám pak udává pravděpobnost, že naměříme určitou vzdálenost mezi dvěma jádry R_{12} a zároveň určitou vzdálenost mezi jádrem A a elektronem a zároveň určitou vzdálenost mezi jádrem B a elektronem. Pod pojmem chemická struktura můžeme rozumět střední polohu atomových jader, v našem případě tedy průměrnou vzdálenost mezi atomovými jádry:

$$\langle R_{12} \rangle = \int |\vec{R}_1 - \vec{R}_2| \, |\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r})|^2 \, \mathrm{d}\vec{R}_1 \mathrm{d}\vec{R}_2 \mathrm{d}\vec{r} \tag{13.6}$$

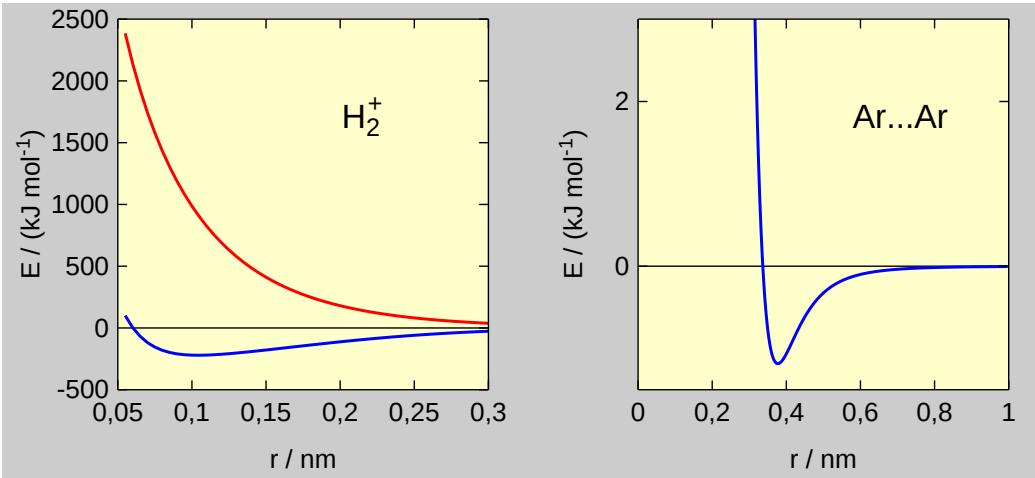
[4]Může vás napadnout otázka: kam se k ztratil čas? Proč řešíme bezčasovou Schrödingerovu rovnici a na její časovou variantu chemik často ani nepomyslí? Záleží samozřejmě na typu otázky, který si klademe. Zajímá-li nás systém, který se s časem nevyvíjí případně vyvíjí periodickým způsobem, můžeme si dovolit o čase nemluvit. Je to podobné jako s již zmíněným kosmonautem. Pokud vaši rodiče chtěli vypočítat, v kolik hodin nad nimi přeletí major Gagarin, aby mu mohli zamávat, museli řešit (časově závislou) Newtonovu rovnici. Pokud vás ale zajímá, po jaké dráze se major pohyboval, stačí položit odstředivou sílu rovnu gravitační síle planety Země. Můžeme říct, že máme „stacionární Newtonovu rovnici“ (což samozřejmě neřekneme).



Obr. 13.2: Geometrie molekulárního iontu H_2^+. Poloha elektronu je popsána vektorem $\vec{r}$, poloha obou protonů vektory $\vec{R}_1$ a $\vec{R}_2$

Průměrujeme zde polohu přes „rozmazaná“ jádra a „rozmazané“ elektrony. Počítat geometrii molekuly takovýmto způsobem by ovšem byl kvantově-mechanický fundamentalismus. Elektrony jsou totiž daleko „rozmazanější“ než atomová jádra. Jsou podstatně lehčí než atomová jádra a jejich de Broglieho vlnová délka je tak o mnoho větší. I v případě nejlehčího jádra (tj. protonu) je rozdíl v hmotnosti dán faktorem skoro 2000. Pokud se za této situace atomové jádro pohne, elektrony se téměř okamžitě přizpůsobí. Můžeme si představit v analogii stádo skotu obtěžované rojem ovádů. Uspořádání stáda určuje, jak bude vypadat roj (tj. čtverec vlnové funkce) tohoto nepříjemného hmyzu. Pro každou geometrii molekuly (tj. pro každou polohu atomových jader) proto můžeme vyřešit Schrödingerovu rovnici pouze pro pohyb elektronů v poli nepohybujících se atomových jader. Tomuto pohybu elektronů přísluší určitá energie, kterou získáme řešením (stacionární) Schrödingerovy rovnice (13.4). Tato energie spolu s energií, kterou se odpuzují atomová jádra, dává dohromady potenciální energii molekuly pro danou geometrii. Když vzájemnou polohu jader změníme, změníme i potenciální energii molekuly.

Na obrázku obr. 13.3 vlevo je vynesena závislost potenciální energie molekuly H_2^+ na vzdálenosti mezi dvěma vodíkovými jádry. Tato křivka se nazývá **křivkou potenciální energie**. Na obrázku je vynesena jednak energie elektronově základního stavu a také prvního elektronově excitovaného stavu. Křivka potenciální energie nám říká, jak na sebe dva atomy v molekule působí. V našem případě se (v elektronově základním stavu) dva atomy vodíku při velkých vzdálenostech přitahují, ale pokud se tlačí příliš blízko k sobě, začnou se odpuzovat. Atomová jádra se v tomto potenciálu pohybují periodickým pohybem, podobně jako skateboardista na U-rampě. Geometrie molekuly v základním stavu je určena minimem na křivce potenciální energie, vzdálenost jader (délka vazby) je asi 0,1 nm. Pokud molekulu H_2^+ elektronově excitu-

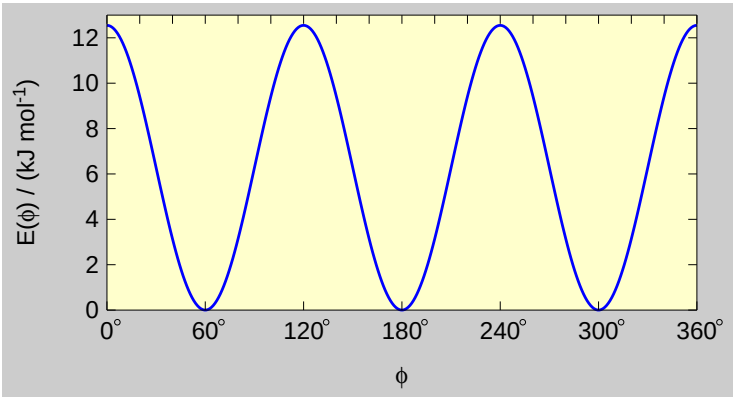


Obr. 13.3: Závislost potenciální energie na vzdálenosti jader pro základní stav (horní červená křivka je pro excitovaný stav). **Vlevo:** molekula H_2^+, **vpravo:** dvojice atomů argonu. Energie v obou případech byly vypočítány řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

jeme (třeba pomocí elektromagnetického záření), jádra vodíku od sebe odletí. Došlo k chemické reakci. V skateboardové analogii jsme našeho sportovce vyvezli na Petřín a pošťouchli jej na prkně ve směru k Vltavě. Pojem křivky potenciální energie je chemickému čtenáři do té míry důvěrně známý, že si většinou neuvědomuje jeho omezení. Proto připomeňme, že představa chemické reakce jako klouzání po křivkách (či plochách či nadplochách, viz dále) potenciální energie, kdy předpokládáme, že elektronový oblak se nekonečně rychle přizpůsobí, je pouze přiblížením[5]. Většinou toto zjednodušení funguje natolik dobře, že se mnoho nestane, pokud toto varování zapomenete.

V této chvíli víme, co máme na mysli, když hovoříme o atomech v molekule, co máme na mysli geometrií molekuly a jak probíhá chemická reakce. Chtělo by se říct, že víme z chemie to nejpodstatnější. Neuškodí, když si nyní uvedeme několik příkladů křivek potenciální energie u některých provařených systémů.

[5] Učeně se nazývá **Bornova-Oppenheimerova aproximace**.



Obr. 13.4: Závislost potenciální energie molekuly ethanu na vzájemném natočení methylových skupin v ethanu

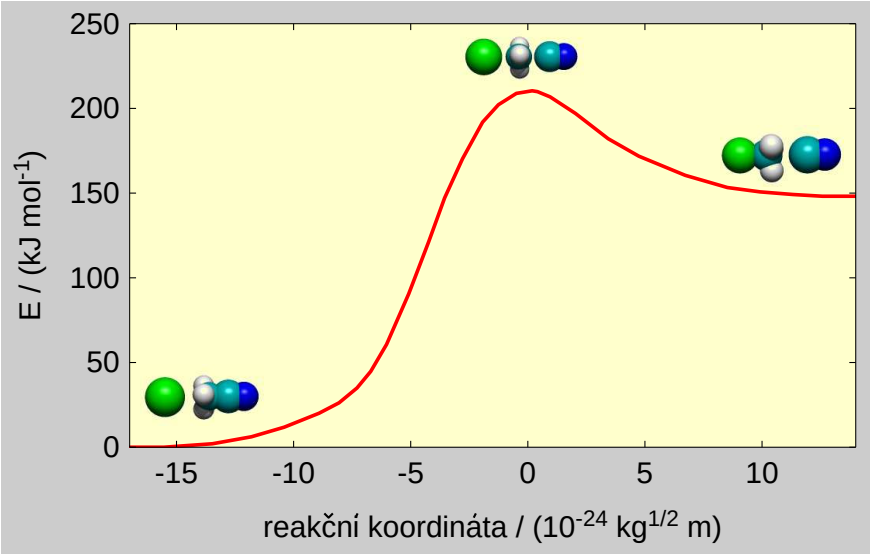
13.1.1.1 *Křivka potenciální energie mezi dvěma atomy argonu*

Atom argonu má na rozdíl od atomu vodíku uzavřenou elektronovou slupku a nevytváří proto chemickou vazbu. To ale neznamená, že by na sebe s druhým atomem argonu nepůsobí. Závislost potenciální energie atomů na jejich mezijaderné vzdálenosti je zobrazena na obr. 13.3 vpravo. Atomy při velkých vzdálenostech se přitahují, při krátkých vzdálenostech se pak odpuzují podobně jako u iontu H_2^+. Jsou zde ovšem rozdíly, vazebná délka je daleko větší a naopak vazebná energie řádově menší. Pokud tuto energii srovnáme s termální energií $\boldsymbol{k}_\mathbf{B}T$, zjistíme, že dimer argonu bude vázán při teplotách nižších než je 140 K[6].

13.1.1.2 *Konformace ethanu*

Na obrázku obr. 13.4 vyznačena závislost potenciální energie molekuly ethanu na úhlu ϕ, který popisuje rotaci methylové skupiny kolem osy C-C. Tento obrázek je důvěrně známý z učebnic

[6] Pokud je vazebná energie atomových jader nízká, vzrůstá de Broglieho vlnová délka pro jádra a není tak možné zanedbat kvantové efekty. Extrémním případem je helium. Atomy helia jsou k sobě nejen slabě vázané, ale jsou navíc i velmi lehké. Přestože minimum na křivce potenciální energie pro dimer helia má hodnotu několika desetin nanometru (jako většina slušných molekul včetně argonového dimeru), střední vzdálenost mezi dvěma atomy helia (po započítání kvantového charakteru vibrace) je větší než 5 nm. Molekula He_2 je tak patrně největší dvouatomová molekula. Supratekutost helia je pak ryze kvantový jev.



Obr. 13.5: Závislost potenciální energie soustavy Cl^- + CH_3-CN na reakční koordinátě v průběhu Sn2 mechanismu

organické chemie z kapitoly o konformaci molekul. Je opět instruktivní si uvědomit, že energie vyznačené na grafu nejsou fantaziemi organických chemiků. Vyznačená energie je potenciální energií molekuly, jak ji získáme z řešení Schrödingerovy rovnice pro různé geometrie molekuly ethanu. V případě rotace methylové skupiny kolem C-C osy už se nemění poloha toliko jediného atomu, energie molekuly se samozřejmě mění i s jinými souřadnicemi, jako například s délkou vazby C-C, ostatní souřadnice jsou ale v průběhu výpočtu „zamrzlé“.

13.1.1.3 *Reakční profil Sn2 reakce*

Nukleofilní substituce je reakce, při které dochází k výměně nukleofilní skupiny dle schématu

$$\text{Nu1} + \text{R-Nu2} \;\rightarrow\; \text{R-Nu1} + \text{Nu2}$$

kde R, Nu1 a Nu2 značí uhlovodíkový zbytek, první a druhou nukleofilní skupinu. Z učebnic organické chemie víme, že nuklofilní substituce může probíhat dvěma mechanismy, které se

označují zkratkami Sn1 a Sn2. Vezměme si příklad Sn2 mechanismu reakce

$$\mathrm{Cl^- + CH_3\text{-}CN \;\rightarrow\; CH_3\text{-}Cl + CN^-}$$

a podívejme se na její reakční profil. Mechanismus Sn2 předpokládá vznik aktivovaného komplexu o struktuře

$$[\mathrm{Cl \cdots CH_3 \cdots CN}]^-$$

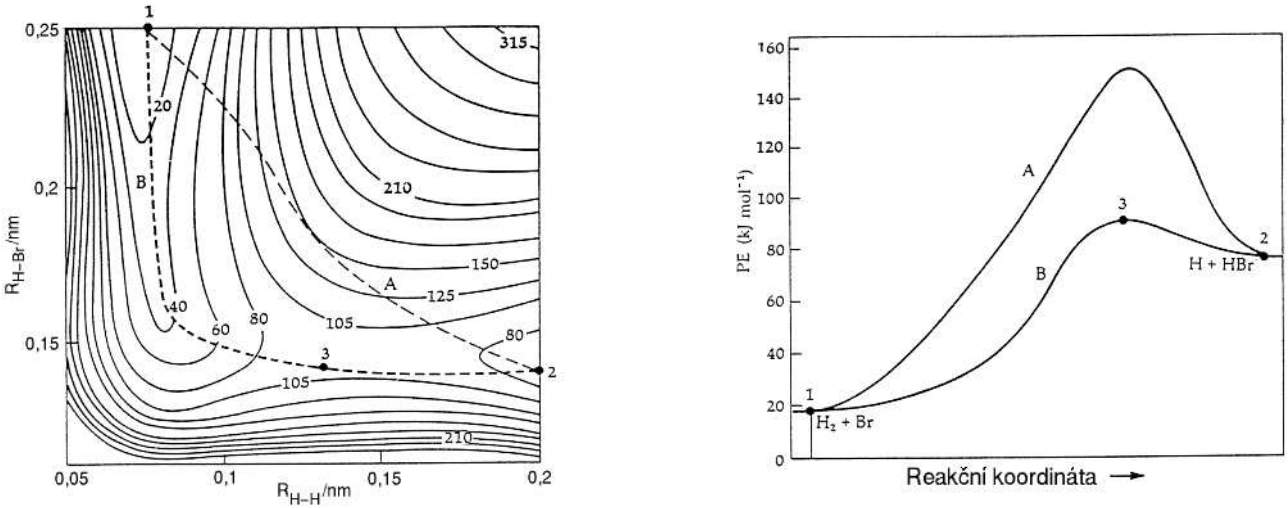
který se posléze rozpadne na produkt. V průběhu reakce se tedy mění geometrie tohoto komplexu, od reaktantu k produktu, a úměrně tomu se mění také jeho potenciální energie. Pokud pro každý bod reakční cesty spočítáme potenciální energii tohoto komplexu a vyneseme tuto do grafu, dostaneme obr. 13.5. To je obrázek, který asi dobře znáte z učebnic organické chemie. Je dobré si uvědomit, že reakční koordináta nějak souvisí s geometrií molekul[7]. Ale co přesně na x-ovou osu vynášíme? A jak reakce „ví“, kterou cestou se má vydat? To se dozvíte v následujícím odstavci.

Potenciální energie molekuly závisí na vzájemné poloze atomových jader. V případě dvouatomové molekuly nebo molekulového komplexu tak postačuje pouze jedna souřadnice – mezijaderná vzdálenost. Ale už pro trojatomovou molekulu je potenciální energie funkcí tří souřadnic a takovouto funkci už nejsme schopni v našem trojrozměrném světě graficky znázornit. Místo křivky potenciální energie pak mluvíme o **hyperploše potenciální energie** (ve zkratce PES, z *angl.* potential energy surface). Podívejme se na hyperplochu potenciální energie pro reakci, kdy z atomu bromu a molekuly vodíku vzniká molekula bromovodíku a atom vodíku

$$\mathrm{Br + H_2 \;\rightarrow\; HBr + H}$$

Omezme se na situaci, kdy všechny tři atomy leží na jedné přímce. Za této podmínky lze geometrii tří našich částic vyjádřit pomocí dvou souřadnic, kupříkladu vzdálenosti mezi atomem bromu a prvním atomem vodíku ($R_{\text{H-Br}}$) a vzdálenosti dvou atomů vodíku ($R_{\text{H-H}}$). Vynesení závislosti potenciální energie coby funkce dvou souřadnic na dvourozměrný papír je úkol důvěrně známý každému turistovi. Potenciální energií je v tomto případě energie gravitační (tj. nadmořská výška) a její velikost turista odečítá pomocí vrstevnic – čar spojujících body o stejné potenciální energii. Na obr. 13.6 je sestrojena takováto mapa (vrstevnicový diagram) pro naši reakci. Údolí reaktantů směřuje nahoru, zde je vzdálenost $R_{\text{H-Br}}$ velká a vzdálenost $R_{\text{H-H}}$ naopak

[7] Nemá nic společného s časem!



Obr. 13.6: Vrstevnicový diagram potenciální energie pro reakci Br + HBr

rovna mezijaderné vzdálenosti molekuly vodíku. Údolí směřující na grafu do prava naopak odpovídá produktům. Z údolí reaktantů do údolí produktů se můžeme dostat různým způsobem, například po dráze vyznačené křivkou A. Profil této trati je vyznačen na obr. 13.6b. Je zjevné, že takováto cesta není nejpohodlnější a tudíž to není ani cesta nejpravděpodbnější, jakkoliv je možná. Nejpohodlnější cesta se nazývá **reakční koordináta**. Závislost energie na reakční koordinátě se pak nazývá **reakčním profilem**.

Výše uvedené příklady byly velmi jednoduché. Výpočty složitějších molekul lze provést pouze na základě aproximací, přičemž platí, že čím více (valenčních) elektronů musíme vzít v úvahu, tím méně přesnou aproximaci můžeme použít, abychom i na nejmodernějších počítačích dostali výsledek za rozumnou dobu. Zhruba lze říci, že u systémů obsahujících desítky valenčních elektronů jsme schopni spočítat geometrii molekuly (délky vazeb, úhly apod.) s přesností okolo procenta, energii s přesností několika málo kJ mol^{-1}. Počítačové programy (z těch dokonalejších je asi nejpopulárnejší GAUSSIAN) jsou nyní přivedeny do stavu značné dokonalosti a jsou komerčně dostupné.

13.1.2 *Elektrické vlastnosti molekul*

Atomy se skládají z „oblaku“ záporně nabitých elektronů a z kladně nabitých jader. Elektrické vlastnosti těchto částic se promítají do vlastností molekul. Interakční energii (potenciál) vyjádříme matematicky, abychom ji mohli použít v molekulárním modelu.

13.1.2.1 *Ionty*

Nejsilnější je interakce mezi ionty. Energie páru iontů ve vzdálenosti r je dána známým Coulombovým zákonem

$$E_{\mathrm{elst}}(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{z_1 z_2 \boldsymbol{e}^2}{r} \tag{13.7}$$

kde z_1 a z_2 jsou nábojová čísla iontů, $\boldsymbol{e} = 1{,}6022\cdot 10^{-19}\,\mathrm{C}$ je elementární náboj a $\varepsilon_0 = 8{,}8541878\cdot 10^{-12}\,\mathrm{F\,m^{-1}}$ je permitivita vakua. Tato energie je na poměry v mikrosvětě velmi silná (energie jednoho molu párů Na^+–Cl^- v typické vzdálenosti 0,3 nm je 463 kJ mol^{-1}) a ubývá se vzdáleností relativně pomalu (jako r^{-1}). Důsledkem jsou vysoké body tání iontových krystalů a body varu iontových kapalin.

Mezi molekulami je vakuum, a proto ve výše uvedeném vzorci je ε_0. Permitivita jako makroskopická vlastnost dielektrika je způsobena elektrickými vlastnostmi molekul a má smysl uvažovat o ní jen tehdy, jestliže velikost vzorku je mnohem větší než je velikost atomů. Pak záleží na úrovni modelu. Jestliže studujeme například roztok NaCl ve vodě a máme mikroskopický model vody, použijeme (13.7). Pokud vodu nahradíme dielektrickým kontinuem (spojitým prostředím) o relativní permitivitě $\varepsilon_r = 80$, můžeme *přibližně* napsat

$$E_{\mathsf{elst}}(r_{\mathsf{Na\text{-}Cl}}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0}\frac{\boldsymbol{e}^2}{r} \tag{13.8}$$

Tato aproximace je mnohem jednodušší, protože neuvažujeme jednotlivé molekuly vody, ale vyhovuje pouze ve zředěných roztocích, kdy jsou ionty daleko od sebe a molekuly vody mezi nimi můžeme nahradit kontinuem. Efektivní energie je osmdesátkrát menší, a to je jedním z důvodů, proč se sůl ve vodě snadno rozpouští.

13.1.2.2 *Polární molekuly*

Polární molekuly jako HCl mají nesymetrické rozložení náboje (tedy elektronového oblaku plus náboje jader). Vnějším výsledkem parciálních nábojů je, že molekula má tzv. **dipólový moment**.

Jak jsme se již zmínili, za účelem výpočtů potřebujeme toto rozložení nábojů modelovat, tj. místo složité funkce elektronové hustoty mít jednoduchý vztah, který se dá alespoň přibližně stejný výsledek. Nejjednodušší možností je, že atomům (atomovým jádrům) přiřadíme parciální náboje q_{H} a q_{Cl} rovné zhruba náboji jádra plus náboji elektronů nacházejících se v blízkosti. Náboj na H je kladný, na Cl záporný. Protože molekula HCl je neutrální, platí $q_{\mathrm{H}} = -q_{\mathrm{Cl}}$. Dipólmoment je roven součinu náboje q_{H} a vzdálenosti atomů (to je vektor); v případě složitějších molekul se jednotlivé dipólové momenty vektorově sčítají. Jinou možností modelu je použít bodový dipól, který umístíme např. do těžiště. (Bodový dipól vznikne jako limita dvou opačných nábojů, q_+ a q_-, jejichž vzdálenost $l = |\vec{l}|$ se limitně blíží nule tak, že $\vec{\mu} = q_+\vec{l}$ zůstává konstantní.) Jednotkou dipólového momentu v soustavě SI je C m, typické hodnoty jsou řádu $1\cdot10^{-30}$ C m. Energie dipól-dipól závisí na orientacích obou molekul a ubývá se vzdáleností jako r^{-3}.

Jako jednotka dipólového momentu se běžně používá Debye (relikt ze staré a zakázané soustavy jednotek CGS), 1 D = $3{,}335641\cdot10^{-30}$ C m. Typické hodnoty dipólových momentů molekul jsou jednotky D.

13.1.2.3 *Nepolární molekuly*

Ale i nepolární molekuly jsou složeny z elektricky nabitých částic, a proto interagují s elektrickým polem (vnějším či způsobeným ostatními nabitými částicemi). Elektrické pole o intenzitě $\vec{E}$ (je to vektor) indukuje v molekule dipólový moment $\vec{\mu}$, pro který za předpokladu nepříliš silných polí a (přibližně) sféricky symetrických molekul platí

$$\vec{\mu} = \alpha\vec{E} \tag{13.9}$$

Veličina α je tzv. **polarizovatelnost**. Její rozměr v soustavě SI je $\mathrm{C\,m^2\,V^{-1}} = \mathrm{C^2\,m^2\,J^{-1}}$.

Místo α se většinou pracuje s poměrem $\alpha_{\mathrm{CGS}} = \alpha/(4\pi\varepsilon_0)$, který má rozměr objemu (a je zhruba roven desetině objemu molekuly), aniž by se obě veličiny rozlišovaly[8]. Udává se obvykle v Å^3 (1 Å=$1\cdot10^{-10}$ m). Tuto polarizovatelnost v Å^3 převedeme na α v SI znásobením faktorem $1{,}11265\cdot10^{-40}$. Typické hodnoty polarizovatelnosti malých molekul jsou jednotky Å^3.

[8] Anglicky se někdy α_{CGS} nazývá *polarizability volume*, což lze přeložit jako „objem polarizovatelnosti“.

Polarizovatelnost rozlišujeme **elektronovou** a **atomovou**. Elektronová polarizovatelnost je způsobena deformací elektronového obalu. Protože elektrony jsou lehké, „stihnou“ se deformovat i při působení elektrického pole o optické frekvenci (tj. molekuly se polarizují při působení viditelného světla). Menší část celkové polarizovatelnosti, tzv. **atomová polarizovatelnost**, je způsobena deformací celé molekuly. Protože jádra jsou těžká, neprojeví se v optickém oboru.

U polárních molekul se vlastní dipólový moment molekuly vektorově sčítá s indukovaným dipólovým momentem.

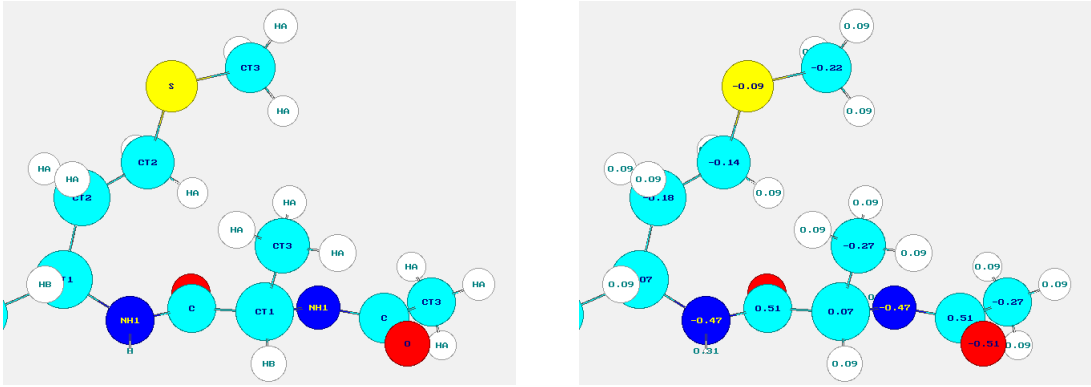
13.1.3 *Jednoduché modely*

I když se to může zdát laikům divné, to nejjednodušší, co můžeme studovat z hlediska molekulárních modelů (pokud se nespokojíme s ideálním plynem), jsou vzácné plyny, např. argon. Polohu molekuly v prostoru totiž můžeme popsat pouze třemi čísly, souřadnicemi x, y a z, čili jedním vektorem $\vec{r} = (x, y, z)$, který odpovídá poloze atomového jádra. Elektronový obal je sféricky symetrický, takže další údaje nepotřebujeme.

Jak takový model vytvořit? Opět si vezmeme na pomoc kvantovou chemii a rozebereme výsledek výpočtů pro dva atomy argonu, obr. 13.3 vpravo. Meziatomový potenciál neboli interakční energie pro větší vzdálenosti přitažlivá a na velkých vzdálenostech ubývá jako r^{-6}. Toto ubývání, tzv. Londonovy disperzní síly, lze interpretovat ve smyslu předchozího oddílu jako interakci **indukovaný dipól–indukovaný dipól**. I když je atom Ar normálně nepolární, lze si představit, že náhodně dojde k fluktuaci náboje (vychýlení elektronového obalu) a ke vzniku dipólu. Ten indukuje dipól v druhé molekule. Po výpočtu vyjde, že výsledkem fluktuací je efektivní přitažlivá síla úměrná r^{-7}, tj. energie ubývající jako r^{-6}. Pro odpudivou část vychází z kvantové teorie vztah obsahující exponenciálu, který se často z důvodů jednoduchosti výpočtu nahrazuje členem r^{-12}. Na závislosti energie na vzdálenosti je minimum, kde se přitažlivé a odpudivé síly vyrovnají[9]. Dostali jsme tedy kombinaci členů r^{-6} a r^{-12}, kterou zapíšeme jako

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{13.10}$$

[9] Síla je derivací energie podle vzdálenosti, je tedy dána směrnicí tečny ke křivce $u(r)$. V minimu je tedy tečna rovnoběžná s osou r.



Obr. 13.7: Model peptidu v silovém poli CHARMM22. **Vlevo:** typy atomů, **vpravo:** parciální náboje

kde ϵ je vazebná energie a σ je vzdálenost, kde je energie rovna nule. Tato interakční energie se nazývá **Lennard-Jonesův potenciál**. Můžete si jako cvičení odvodit, že funkce $u(r)$ nabývá minima pro $r_{\min} = 2^{1/6}\sigma$ a toto minimum je rovno $u(r_{\min}) = -\epsilon$.

Látka, jako například zkapalněný argon, se skládá z mnoha atomů. Celkovou energii dostaneme, jestliže příspěvky od všech párů sečteme

$$E_{\text{pot}} = \sum_{ij} u(r_{ij}) \tag{13.11}$$

kde $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$ a $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$. Symbol $\sum_{ij}$ značí součet přes všechny páry. Je jich $\binom{N}{2} = N(N-1)/2$, kde N je počet molekul. Například pro $N = 3$ máme $\binom{3}{2} = 3 \cdot (3-1)/2 = 3$ páry a

$$E_{\text{pot}} = u(r_{12}) + u(r_{23}) + u(r_{31})$$

Vztah (13.11) neplatí zcela přesně. V hustých systémech se odchyluje od skutečnosti o zhruba 10 %.

13.1.4 *Složité molekuly*

Co dělat se složitějšími molekulami? Klasický model molekuly se zpravidla skládá z jednotlivých atomů popsaných polohou atomového jádra. Tomuto atomu je přiřazen jistý elektrický náboj; je

to parciální, protože efektivní, náboj jako výsledek náboje jádra a elektronů v okolí. Jádro má také hmotnost ($m = M/\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$). Typů „atomů“ je zpravidla více než chemických prvků, protože vlastnosti modelových atomů se liší podle polohy v molekule (např. alifatický a kyselý vodík), viz obr. 13.7. Kromě elektrostatických sil mezi náboji na sebe tyto modelové atomy působí dalšími silami. Tyto síly se dělí na **vazebné**, které modelují vlastnosti chemických vazeb, a **nevazebné**, které působí mezi atomy buď různých molekul a nebo mezi atomy, které jsou v molekule dále od sebe (např. koncové uhlíky v butanu).

Nevazebné síly sestávají z Lennard-Jonesových (13.10) či podobných potenciálů a elektrostatických sil.

Příkladem vazebných sil je kovalentní vazba mezi dvěma atomy uhlíku v ethanu. Ta může být popsána potenciální energií

$$E_{\mathrm{vib}}(r) = \frac{K}{2}(r - r_0)^2 \tag{13.12}$$

kde r je okamžitá vzdálenost atomů a r_0 její rovnovážná hodnota. Je to vlastně harmonický oscilátor. Sílu získáme jako derivaci $-\mathrm{d}U/\mathrm{d}r = -K(r - r_0)$, K je tedy silová konstanta vibrace. Silová pole (např. CHARMM, AMBER, UFF, GROMOS) obsahují tabulky konstant K a r_0 pro všechny páry modelových atomů. Podobně lze zapsat ohýbání vazebného úhlu. Molekuly jako butan vyžadují speciální členy (tzv. torze) pro správné zastoupení *cis* a *trans* konformací.

Hodnoty parametrů silových polí se nastavují jednak na základě kvantových výpočtů (některé vazebné síly, parciální náboje), jednak na základě experimentu (např. z hustot vhodných kapalin dostaneme $r_{\min}$, z výparné entalpie $E_{\min}$).

Celková energie molekuly v dané konfiguraci (pro dané polohy atomů) je pak dána součtem všech uvedených příspěvků. Jakmile máme energii, můžeme se ptát, kdy je energie molekuly nejmenší (tzv. optimalizace struktury). Výpočet na základě modelu je sice méně přesný než při použití kvantové teorie, ale zato mnohem rychlejší. Minimum energie (alespoň lokální minimum, protože složité molekuly se mohou vyskytovat v tolika konformacích, že výpočet globálního minima je složitý) je to, co zajímá biology. Pokud znají tvar molekuly a jeho možné změny (tedy změny, které nevedou k vysoké hodnotě energie), mohou např. studovat působení léku na receptor nebo uložení iontového kanálu v buněčné membráně. Jiným použitím modelů je tzv. **refinement** struktury. Struktura vypočtená z rozptylových dat (neutronová, elektronová či rentgenová difrakce), případně z NMR, je totiž zatížena značnými chybami v polohách atomů. Uvedením konfigurace do souladu s modelem v mezích daných experimentálními chybami dostaneme mnohem lepší odhad skutečné struktury.

13.2 *Molekulová spektroskopie a difrakce*

Molekuly a atomy jsou příliš malé objekty, než abychom je mohli přímo vidět. Můžeme si je ale „ošahat“ pomocí jiných objektů kvantového světa. Vhodnými adepty k tomuto úkolu mohou být třeba fotony, elektrony, neutrony, ale také jiné atomy. Začněme s fotonem, jinými slovy s elektromagnetickým zářením. Při interakci fotonu s molekulou se foton může absorbovat, jindy může být naopak molekulou emitován. Takovéto děje studuje molekulová spektroskopie. I když oblast spektroskopie přesahuje rámec tohoto textu, zmínku si zaslouží, protože sehrála zásadní roli pro přijetí atomové hypotézy a kvantové teorie.

Pohyb v mikrosvětě je většinou kvantován. To znamená, že energie, které tomuto pohybu příslušejí, mohou mít jen určité hodnoty E_i. Molekula může absorbovat nebo emitovat záření o frekvenci ν, jestliže rozdíl mezi energetickými hladinami v této molekule je roven Plackově kvantu $h\nu$:

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

Molekulová spektroskopie nám tak dává cennou informaci o energiích příslušejících určitému druhu pohybu. Takováto informace bude posléze k nezaplacení při studiu statistické termodynamiky. Kromě toho je navíc molekulová spektroskopie nepostradatelným zdrojem dat o molekulové struktuře.

Podívejme se nyní na různé druhy molekulových pohybů. Předně se v molekule pohybují elektrony. Přechody mezi elektronovými hladinami jsou tím energeticky nejnáročnějším, s čím se u molekuly setkáme. Foton odpovídající takovémuto přechodu se nachází ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra. O něco méně energetické jsou přechody mezi vibračními hladinami. Vibrační pohyb můžeme sledovat v infračervené oblasti spektra. Ještě blíže u sebe jsou energetické hladiny odpovající rotaci molekuly, tato energie odpovídá energii fotonu z mikrovlnné oblasti spektra. Energetické hladiny příslušející translačnímu pohybu molekuly jsou už tak blízko u sebe, že tento pohyb nejsme schopni spektroskopicky zachytit[10]. Shrňme:

$$\Delta E_{\mathrm{e}} \gg \Delta E_{\mathrm{vib}} \gg \Delta E_{\mathrm{rot}} \gg \Delta E_{\mathrm{trans}}$$

Molekula může tedy snadno absorbovat energii do formy translačního pohybu, kvantové efekty zde nehrají roli. Méně snadno už absorbuje energii do pohybu rotačního či vibračního.

[10] To není tak dočista pravda, například THz spektroskopie to dokáže.

Kromě pohybů, které tak důvěrně známe z našeho makroskopického světa, mohou vykonávat molekuly i „pohyby“ neklasické. Elektron i jádro mají totiž ještě jeden stupeň volnosti, totiž spin. Spin lze chápat jako souřadnici popisující molekulu, podobně jako polohu, s tím rozdílem, že nabývá pouze určitých hodnot. Pokud umístíme částici se spinem do magnetického pole, opět dostaneme energetické hladiny a můžeme mezi nimi přecházet za asistence fotonu. Energie tohoto přechodu odpovídá pro jaderné spiny oblasti radiových vln, pro spiny elektronů oblasti mikrovlnné. Dodejme ještě, že pokud pošleme na molekulu foton o vyšší energii, než odpovídá ultrafialové oblasti, může dojít k ionizaci, a půjdeme-li dostatečně daleko, může dojít k interakci s jádry atomu.

Foton ale nemusí být molekulou toliko absorbován či emitován. Může být například rozptýlen. Pokud dochází k rozptylu na uspořádaném systému, pozorujeme difrakci, protože záření rozptýlené na jednotlivých atomech interferuje. Výsledky takového experimentu pak vedou k odhalení struktury. Podobně může být rozptýlen také neutron a elektron.

K tomu, abychom mohli odhalit strukturu molekul pomocí difrakce, musíme nejprve molekuly uspořádat, to znamená vytvořit krystal. To někdy (např. u větších proteinů) představuje problém sám o sobě. Krystal pak „prosvítíme“ při různých natočeních a z výsledných difrakčních obrazců jsme schopni spočítat strukturu (velmi zjednodušeně se jedná o inverzní Fourierovu transformaci).

Princip difrakce lze demonstrovat pomocí laserového ukazovátka a jemné tkaniny (kapesník, tenké tričko). Po prosvícení se na vzdálené stěně objeví difrakční obrazec, jehož symetrie (čtvercová pro kapesník, šesterečná u trička) odpovídá symetrii tkaniny. Nejedná se o stín vláken tkaniny (v tom případě by při posunování tkaniny stíny rychle běhaly), ale o výsledek interference světla prošlého oky mezi vlákny.

Tabulka 13.1: Molekulové spektroskopie

záření	vlnová délka	pohyb	spektroskopie
gama	10^{-12}–10^{-10}	nukleony v at. jádře	Mössbauerova
rentgenové	10^{-10}–10^{-9}	vnitřní elektrony	fotoelektronová
UV a viditelné	10^{-9}–10^{-6}	elektronový pohyb	elektronová, luminiscenční
infračervené	10^{-6}–10^{-3}	vibrační pohyb	infračervená, Ramanova
mikrovlnné	10^{-3}–10^{-1}	rotace, elektronový spin	mikrovlnná, ESR
radiové	10^{-1}–10^{2}	jaderný spin	NMR

13.3 *Statistická termodynamika*

Odvětví, které se systematicky zabývá výpočtem makroskopických vlastností ze znalosti působení (interakce) jednotlivých částic, je **statistická termodynamika** nebo **statistická fyzika**. Budeme se zde zabývat pouze rovnovážnou statistickou termodynamikou, tedy budeme předpokládat, že makroskopické vlastnosti systému se časem nemění.

13.3.1 *Pravděpodobnost*

Z přednášek o kvantové teorii víte, že systému v pevném objemu V lze přiřadit vlastní kvantové stavy ψ tak, že každému stavu (přesněji: mikrostavu) odpovídá hodnota vlastní energie $\mathcal{E}(\psi)$. Je-li v systému mnoho částic, je počet těchto stavů těžko představitelné obrovské číslo, což nám však nemůže zabránit ve výpočtech. Kromě toho jsou stavy zpravidla degenerované, tedy jedné hodnotě energie vyhovuje mnoho stavů ψ.

Uvažujme nyní izolovaný systém, nedochází tedy k výměně ani práce ($V =$ konst; jiné druhy práce než objemovou nebudeme uvažovat) ani energie ve formě tepla. Energie systému E je tedy konstantou a je rovna (až na případnou aditivní konstantu) vnitřní energii systému. Stále však může existovat mnoho stavů, jak tuto energii dosáhnout. Základním předpokladem statistické termodynamiky je demokracie: jestliže nemáme žádný důvod, proč nějaký stav preferovat, jsou všechny stavy stejně pravděpodobné, což zapíšeme takto

$$\pi(\psi) = \frac{1}{W} \qquad \text{pro všechny stavy } \psi \text{ takové, že } \mathcal{E}(\psi) = E$$

kde $\pi(\psi)$ označuje pravděpodobnost stavu ψ a W je počet stavů. Makrostav, tedy to, co pozorujeme v přírodě, si můžeme představit tak, že tyto mikrostavy rychle přecházejí jeden na druhý. V dlouhém čase je pravděpodobnost výskytu všech stavů stejná.

Z kvantové teorie víte, co je to hodnota pozorovatelné (veličiny) X ve stavu ψ, $X(\psi)$ (nejjednodušším příkladem je energie $\mathcal{E}$, jiným třeba výška molekuly nad hladinou moře). Makroskopická hodnota libovolné veličiny X (tedy to, co nakonec měříme v laboratoři jako výsledek složený ze všech možných stavů), je dána aritmetickým průměrem přes všechny možné stavy, tedy

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_\psi X(\psi)}{W} \tag{13.13}$$

kde symbolem $\langle X \rangle$ je označena střední hodnota a $X(\psi)$ je hodnota veličiny X v kvantovém stavu ψ; $W = \sum_\psi 1$ je počet stavů.

Kvantová mechanika již obsahuje pojem pravděpodobnosti, takže výše uvedený předpoklad je přirozený. Pokud však používáme klasickou mechaniku, máme místo vlastní funkce ψ tzv. **konfiguraci** molekul, tedy pro každou molekulu musíme znát polohu všech jejích atomů a rovněž všechny rychlosti. Jestliže toto známe, umíme v principu předpovědět vývoj systému, tedy polohy i rychlosti všech atomů v libovolném budoucím čase. Výše uvedený předpoklad pak znamená, že každou konfigurací (o dané energii) systém v nekonečně dlouhém čase projde stejněkrát. Tento předpoklad se nazývá **ergodická hypotéza**, a i když byl pro některé jednoduché systémy vyvrácen, pro složité systémy, které se vyvíjejí chaoticky, vyhovuje dobře.

Předpokládejme nyní, že dovolíme systému vyměňovat teplo s okolím, tedy ponoříme ho do termostatu (který si můžeme představit jako jiný mnohem větší systém). Energie systému již nebude přesně konstantní, ale bude fluktuovat okolo jisté střední hodnoty. (Pokud je vám tato představa cizí, představte si, že náš systém je tvořen jen jednou molekulou. Ta bude občas narážet do molekul termostatu a jednou bude mít energii vyšší, jednou nižší.) Poznamenejme ještě, že příčina fluktuace energie našeho systému je v tom, že systém přechází z jedné energetické hladiny na jinou, protože za konstantního objemu jsou vlastní funkce ψ i energetické hladiny neměnné. Nemůžeme však již předpokládat, že všechny stavy (s různou energií) jsou stejně pravděpodobné, ale naopak jejich zastoupení je dáno jistou funkcí $\pi(E)$, která je však již jen funkcí energie, neboť stavy se stejnou energií mají stejnou pravděpodobnost.

Pokusme se nyní odvodit tvar funkce $\pi(E)$. K tomu předpokládejme, že ve styku s termostatem máme dva (nikoliv nutně stejné) systémy, 1 a 2. Pravděpodobnost, že systém 1 má energii E_1, je $\pi(E_1)$, pravděpodobnost, že systém 2 má energii E_2, je $\pi(E_2)$. Nyní systémy spojíme do jednoho, ale tak, aby se minimálně ovlivňovaly. Energie spojeného systému bude součtem energií obou subsystémů, $E_{1+2} = E_1 + E_2$. Pravděpodobnost, že systém 1 nalezneme ve stavu s energií E_1 *a zároveň* systém 2 nalezneme ve stavu s energií E_2, je dána součinem obou pravděpodobností,

$$\pi(E_{1+2}) = \pi(E_1 + E_2) = \pi(E_1)\,\pi(E_2)$$

Po zlogaritmování máme

$$\ln \pi(E_1 + E_2) = \ln \pi(E_1) + \ln \pi(E_2) \tag{13.14}$$

Pokud má tato rovnice platit pro jakékoliv hodnoty E_1 a E_2, musí být $\ln \pi(E)$ lineární funkcí E, tedy

$$\ln \pi(E_i) = \alpha_i - \beta E_i \qquad \Longrightarrow \qquad \pi(E_i) = \mathrm{e}^{\alpha_i - \beta E_i} \tag{13.15}$$

kde α_i a β jsou konstanty. Konstanta α_i je přitom aditivní, tedy $\alpha_{1+2} = \alpha_1 + \alpha_2$, a závisí jak na systému tak na (zatím neznámé) teplotě. Je dána normalizací, součet pravděpodobností se totiž musí rovnat jedničce,

$$1 = \sum_\psi \pi(\psi) = \sum_\psi \mathrm{e}^{\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)} = \mathrm{e}^\alpha \sum_\psi \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{E}(\psi)} \qquad \Longrightarrow \qquad \mathrm{e}^{-\alpha} = \sum_\psi \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}$$

Její fyzikální význam odvodíme až v odd. 13.3.2.

Konstanta β je daná vlastnostmi termostatu. Veličina, která je stejná v termostatu i v systému, je podle 0. věty empirická teplota, tedy β bude souviset s teplotu. β nezávisí na systému – teplota je u všech systémů v rovnováze stejná. Faktor $\mathrm{e}^{\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)}$ resp. $\mathrm{e}^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}$ se nazývá **Boltzmannova pravděpodobnost** resp. **váha** či **faktor**.

Vztah (13.13) pro střední hodnotu musíme zobecnit. V (13.13) byla pravděpodobnost stavu $\pi(\psi) = 1/W$, nyní je dána funkcí energie (13.15), $\pi(\psi) = \pi(\mathcal{E}(\psi))$. Každý stav započteme s pravděpodobností, se kterou se vyskytuje,

$$\langle X \rangle = \sum_\psi X(\psi) \pi(\mathcal{E}(\psi)) = \sum_\psi X(\psi) \mathrm{e}^{\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)} = \frac{\sum_\psi X(\psi) \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}}{\sum_\psi \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}} \tag{13.16}$$

Např. vnitřní energie je nyní dána střední hodnotou

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle \tag{13.17}$$

Zbývá určit konstantu β. Protože vztahy platí pro libovolné systémy, zvolíme si takový, který umíme spočítat. Nejjednodušším systémem je asi jednoatomový ideální plyn (složený z hmotných bodů, viz odd. 13.4.1). Vypočtěme střední hodnotu energie jedné jeho molekuly. Je-li $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ rychlost molekuly (vektor) a m její hmotnost, je její energie $E = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Podle (13.16) máme (pro spojité hodnoty $\vec{v}$ přejde součet na integrál)

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_\psi \mathcal{E}(\psi) \pi(\mathcal{E}(\psi))}{\sum_\psi \pi(\mathcal{E}(\psi))} = \frac{\int \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \pi(\frac{1}{2} m \vec{v}^2) \, \mathrm{d}\vec{v}}{\int \pi(\frac{1}{2} m \vec{v}^2) \, \mathrm{d}\vec{v}} \tag{13.18}$$

kde $\int \mathrm{d}\vec{v} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$ (integruje se přes všechny možné hodnoty rychlosti). Po poněkud nepříjemném výpočtu dostaneme

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}\frac{1}{\beta} \tag{13.19}$$

Tento výpočet bohužel vyžaduje trochu matematiky. Snad si ještě vzpomenete na vzorec (Gaussův integrál)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Ax^2) = \sqrt{\pi/A} \tag{13.20}$$

Užitečným trikem nejen ve statistické termodynamice je derivace podle parametru. Vztah (13.20) zderivujeme podle parametru A,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial A}\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Ax^2) &= \frac{\partial}{\partial A}\sqrt{\pi/A} \\ \int_{-\infty}^{\infty} (-x^2)\exp(-Ax^2) &= -\frac{1}{2}\sqrt{\pi}/A^{3/2} \end{aligned}$$

Tento vztah spolu s (13.20) použijeme v (13.18) a dostaneme výsledek (13.19).

Energie jednoho molu je $\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$ krát větší než energie jedné molekuly, $U = \boldsymbol{N}_\mathbf{A}\frac{3}{2}\frac{1}{\beta}$, což se má rovnat $U = \frac{3}{2}\boldsymbol{R}T$ podle rovnice (13.43). Z toho dostaneme hledaný vztah pro β

$$\beta = \frac{1}{\boldsymbol{k}_\mathbf{B}T}$$

kde

$$\boldsymbol{k}_\mathbf{B} = \boldsymbol{R}/\boldsymbol{N}_\mathbf{A} = 1{,}38065\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$$

je tzv. Boltzmannova konstanta. Boltzmannův faktor je tedy

$$\mathrm{e}^{-\mathcal{E}(\psi)/(\boldsymbol{k}_\mathbf{B}T)} \tag{13.21}$$

Poznamenejme, že ve výše uvedených vztazích je E skutečná energie daného souboru molekul (vyjádřená v J). Budeme-li, jak je v chemii zvykem, vyjadřovat energii na jeden mol, tedy v $\mathrm{J\,mol^{-1}}$, bude $\beta = 1/(\boldsymbol{R}T)$ a příslušné výrazy budou mít povědomý tvar $\exp[-\text{energie}/(\boldsymbol{R}T)]$.

Zkusme se podívat, co z toho, co znáte z fyzikální chemie, se dá vysvětlit na základě Boltzmannovy pravděpodobnosti.

- Aby mohla proběhnout chemická reakce, musí reagující látky mít určitou minimální energii, tzv. aktivační energii E^*. Podíl molekul, které získají tuto energii a zreagují za jednotku času, je úměrný Boltzmannovu faktoru $\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right)$. Pro rychlostní konstantu pak dostaneme Arrheniův vztah (12.16), $k = A\exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right)$. (Ve skutečnosti A na teplotě závisí, ale „málo“, viz odd. 13.4.4).
- Energie potřebná k přenesení molekuly (v „chemických“ jednotkách jednoho molu) z kapaliny do páry je $\Delta_{\text{výp}}H_{\text{m}}$, pravděpodobnost nalezení molekuly v páře je pak úměrná $\sim \exp\left(\frac{-\Delta_{\text{výp}}H}{\boldsymbol{R}T}\right)$. Pravděpodobnost nalezení molekuly úměrná hustotě a ta je v ideálním plynu úměrná tlaku. Výsledek souhlasí s integrovaným tvarem Clausiovy-Clapeyronovy rovnice
$$p = p_0 \exp\left[\frac{-\Delta_{\text{výp}}H}{\boldsymbol{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] = \text{const}\cdot\exp\left(\frac{-\Delta_{\text{výp}}H}{\boldsymbol{R}T}\right)$$
který byl v odd. 6.2.3 odvozen za předpokladu, že $\Delta_{\text{výp}}H_{\text{m}}$ nezávisí na teplotě.

Další aplikace probereme formou příkladů.

Příklad. Vypočtěte tlak vzduchu ve výšce $h = 8850\,\text{m}$ za teploty $0\,^\circ\text{C}$, je-li na hladině moře normální tlak. Předpokládejte, že zemská atmosféra je v rovnováze, tedy zanedbejte vítr, vliv slunečního záření atd.

Energie molekuly o rychlosti v je dána vztahem
$$E = mgh + \frac{1}{2}m\vec{v}^2$$
kde g je tíhové zrychlení. Druhý člen je (v průměru) pro všechny molekuly stejný, protože teplota v rovnováze je nezávislá na výšce, a nemusíme jej proto uvažovat (tj. členy jej obsahující se vykrátí). Hustota (počet molekul v objemu) je úměrná pravděpodobnosti $\pi(E) = \exp(-\beta mgh)$. Tlak je úměrný pro ideální plyn hustotě, tedy této pravděpodobnosti, a hledaná závislost tlaku na výšce (tzv. barometrická rovnice) je
$$p = p^{\text{st}}\exp(-\beta mgh) = p^{\text{st}}\exp\left(-\frac{mgh}{\boldsymbol{k_B}T}\right) = p^{\text{st}}\exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \tag{13.22}$$
Dosadíme střední molární hmotnost vzduchu $M = 29\,\text{g}\,\text{mol}^{-1}$ a máme
$$p = 101{,}325\exp\left(-\frac{29\cdot10^{-3}\cdot 9{,}81\cdot 8850}{8{,}314\cdot 273}\right) = 33{,}4\,\text{kPa}$$

Barometrickou rovnici můžeme také získat ze stavové rovnice ideálního plynu a podmínky, že tlak v určité výšce je dán tíhou veškerého vzduchu nad daným místem. Uvažujme pokles tlaku $\mathrm{d}p = p(h + \mathrm{d}h) - p(h)$ při změně výšky o $\mathrm{d}h$. Hydrostatický tlak sloupce vzduchu o výšce $\mathrm{d}h$ je $-\mathrm{d}h\, g\varrho$ (tlak s výškou klesá, proto záporné znaménko). Hustota je podle stavové rovnice ideálního plynu rovna $\varrho = Mp/(\boldsymbol{R}T)$, a proto

$$\mathrm{d}p = -\mathrm{d}h\, g\varrho = -\mathrm{d}h g \frac{Mp}{RT}$$

po separaci proměnných a integraci s podmínkou $p(0) = p^{\mathrm{st}}$

$$\int_{p^{\mathrm{st}}}^{p} \frac{\mathrm{d}p}{p} = -\int_0^h \mathrm{d}h\, \frac{gM}{RT}$$

dostaneme opět barometrickou rovnici (13.22). ■

Příklad. Vlnočet základní vibrace molekuly dusíku N_2 je $\tilde{\nu} = 2738{,}8\,\mathrm{cm}^{-1}$. Vypočtěte tepelnou kapacitu dusíku za konstantního tlaku při teplotě 1000 K.

Vnitřní energie se skládá ze tří příspěvků: translačního, rotačního a vibračního, a proto i tepelná kapacita, $C_V = (\partial U/\partial T)_V$, je součtem těchto členů. Pro první dva členy použijeme klasický ekvipartiční teorém, (13.42); vibrace spočítáme kvantově.

Z přednášek o kvantové teorii víte, že energetické hladiny harmonického oscilátoru jsou $\mathcal{E}_n = h\nu(n+1/2)$, kde vibrační kvantové číslo $n = 0{,}1, \ldots$ a $\nu = \tilde{\nu}c$. Nejprve spočítáme střední energii podle (13.16):

$$\langle E\rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} h\nu(n+1/2)\mathrm{e}^{-\beta h\nu(n+1/2)}}{\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta h\nu(n+1/2)}} = \frac{1}{2} + \frac{\sum_{n=0}^{\infty} h\nu n \mathrm{e}^{-\beta h\nu n}}{\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta h\nu n}} \tag{13.23}$$

kde jsme zkrátili $\mathrm{e}^{-(1/2)\beta h\nu}$. Jmenovatel je geometrická řada,

$$\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta h\nu n} = \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\beta h\nu}}$$

Opět budeme derivovat podle parametru, tentokrát podle β:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial\beta}\sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta h\nu n} &= \frac{\partial}{\partial\beta}\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta h\nu}} \\ \sum_{n=0}^{\infty}(-h\nu n)\mathrm{e}^{-\beta h\nu n} &= -h\nu\frac{\mathrm{e}^{-\beta h\nu n}}{(1-\mathrm{e}^{-\beta h\nu})^2} \end{aligned}$$

a dosazením obou vztahů do (13.23) nakonec

$$\langle E\rangle = h\nu\left[\frac{1}{2}+\frac{\mathrm{e}^{-\beta h\nu}}{1-\mathrm{e}^{-\beta h\nu}}\right] = h\nu\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta h\nu}-1}\right] \tag{13.24}$$

Vibrační příspěvek tepelné kapacity (molární veličina) je dán derivací podle teploty

$$C_{\mathrm{vib}} = \frac{\partial U_{\mathrm{vib}}}{\partial T} = \boldsymbol{N_{\mathrm{A}}}\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = \boldsymbol{R}\,\frac{x^2\,\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2} \tag{13.25}$$

kde $x = \beta h\nu = h\nu/(\boldsymbol{k_{\mathrm{B}}}T)$. K tomu připočteme klasických $\frac{3}{2}\boldsymbol{R}$ na translace (tři stupně volnosti), $\frac{2}{2}\boldsymbol{R}$ na rotace lineární molekuly (dva stupně volnosti) a $\boldsymbol{R} = C_{p\mathrm{m}} - C_{V\mathrm{m}}$ (odd. 3.4.1). Dohromady

$$C_{p\mathrm{m}} = \frac{3}{2}\boldsymbol{R}+\frac{2}{2}\boldsymbol{R}+\boldsymbol{R}+C_{\mathrm{vib}} = 3{,}5\cdot 8{,}314 + 8{,}314\cdot x^2\frac{\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x-1)^2} = 31{,}7\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$$

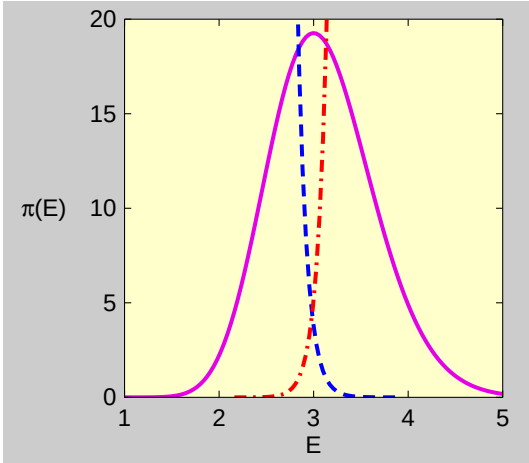
kde jsme dosadili

$$x = \frac{h\nu}{\boldsymbol{k_{\mathrm{B}}}T} = \frac{6{,}626\cdot 10^{-34}\cdot 273880\cdot 2{,}998\cdot 10^{8}}{1{,}38065\cdot 10^{-23}\cdot 1000} = 3{,}94$$

Vypočtená hodnota $31{,}7\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ leží mezi hodnotou pro tuhou lineární molekulu ($3{,}5\boldsymbol{R} = 29{,}1\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$) a hodnotou s klasickým členem $\boldsymbol{R}$ pro vibrace ($4{,}5\boldsymbol{R} = 45{,}7\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$). Experimentální hodnota je $32{,}5\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$. ■

Při aplikaci vztahu (13.16) na velké systémy je užitečné si uvědomit ještě jednu skutečnost. I když ve vzorci máme funkci $\mathrm{e}^{-\mathcal{E}(\psi)/(\boldsymbol{k_{\mathrm{B}}}T)}$ klesající s teplotou[11], zastoupení stavu o dané energii (pravděpodobnost nalezení energie E u systému ve styku s termostatem) není klesající funkcí E, ale má ostré maximum (pík). To je proto, že *počet* stavů rychle roste s energií (srov. např. (13.38)). Zastoupení stavu s danou energií u velkého systému je dáno jako součin rychle rostoucího počtu stavů a rychle klesající Boltzmannovy pravděpodobnosti, viz obr. 13.8. Šířka píku se zmenšuje s velikostí systému (úměrně $N^{-1/2}$, kde N je počet molekul).

[11] Uvědomte si, že $\mathcal{E}(\psi)$ měříme vždy od tzv. základního stavu, tedy stavu s nejnižší energií, a proto je $\mathcal{E}(\psi)$ vždy kladné. Kdyby stav s nejnižší energií neexistoval, energie by se stále snižovala a systém by explodoval.



Obr. 13.8: Pravděpodobnost stavu s danou energií (——). Křivka - - -: Boltzmannův faktor (13.21) pro $1/(\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T) = 10$, křivka - · - ·: počet stavů úměrný E^{30}

13.3.2 *Termodynamika*

Vztahy předchozího oddílu nám umožňují pracovat s pravděpodobnostmi stavů a počítat střední hodnoty veličin, které lze vyjádřit jako funkce konfigurace. Takovými funkcemi jsou například tlak a energie (a tedy i entalpie). Neumožňují však spočítat entropii a odvozené veličiny (Helmholtzova a Gibbsova energie), které tvoří jádro chemické termodynamiky.

Abychom odvodili korespondenci s termodynamikou, napišme vnitřní energii, která je střední hodnotou energie

$$U = \sum_{\psi} \pi(\psi)\mathcal{E}(\psi)$$

Malá změna této veličiny je

$$\mathrm{d}U = \sum_{\psi} \pi(\psi) \cdot \mathrm{d}\mathcal{E}(\psi) + \sum_{\psi} \mathrm{d}\pi(\psi) \cdot \mathcal{E}(\psi) \tag{13.26}$$

Člen $\mathrm{d}\mathcal{E}(\psi)$ znamená, že se změnila energetická hladina (energie stavu ψ), člen $\mathrm{d}\pi(\psi)$ znamená, že se změnila pravděpodobnost výskytu stavu ψ. Z termodynamiky víme, že se tato změna má rovnat

$$\mathrm{d}U = -p\,\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S \tag{13.27}$$

Rovnají se oba vztahy?

První člen v (13.26) odpovídá vlivu změny energetických hladin $\mathcal{E}(\psi)$. Aby se tyto hladiny změnily, musíme změnit vnější podmínky, například objem. Představme si proto, že máme ve válci s pístem systém ve stavu ψ a tento píst posuneme o malé $\mathrm{d}x$. Tím se změní vlastní funkce ψ a následně se energie změní o $\mathrm{d}\mathcal{E}(\psi)$. Tato změna energie se rovná mechanické práci, tedy až na znaménko součinu síly F a dráhy $\mathrm{d}x$, tedy $\mathrm{d}\mathcal{E}(\psi) = -F\mathrm{d}x = -F/\mathcal{A}\cdot\mathrm{d}(\mathcal{A}x) = -p(\psi)\,\mathrm{d}V$, je to tedy práce objemová ($\mathcal{A}$ je plocha pístu). Veličina $p(\psi)$ je tlak daného stavu, skutečný tlak dostaneme jako střední hodnotu (vážený průměr) přes všechny stavy, tedy $p = \sum_\psi \pi(\psi)p(\psi)$. První člen v (13.26) je tedy objemová práce $-p\,\mathrm{d}V$.

Druhý člen v (13.26) naopak zahrnuje vliv změny pravděpodobnostního rozložení $\pi(\psi)$ za konstantního objemu za neměnných stavů ψ i hladin energie $\mathcal{E}(\psi)$. Bude tedy odpovídat výměně tepla; např. při dodání tepla vzroste zastoupení stavů s vyšší energií na úkor stavů s energií nižší. Tento člen by tedy měl odpovídat členu $T\mathrm{d}S$ ve vztahu (13.27). Abychom hledanou korespondenci dostali, vyjádřeme nejprve $\mathcal{E}(\psi)$ pomocí pravděpodobnosti z (13.15),

$$\mathcal{E}(\psi) = \frac{1}{\beta}[\alpha - \ln\pi(\psi)]$$

a dosaďme do druhého členu v (13.26),

$$\sum_\psi \mathrm{d}\pi(\psi)\mathcal{E}(\psi) = \sum_\psi \mathrm{d}\pi(\psi)\frac{1}{\beta}[\alpha - \ln\pi(\psi)] = -\frac{1}{\beta}\sum_\psi \mathrm{d}\pi(\psi)\cdot\ln\pi(\psi)$$

Při úpravě jsme použili vztah

$$\sum_\psi \mathrm{d}\pi(\psi) = 0 \tag{13.28}$$

který snadno odvodíme diferencováním normovací podmínky $\sum_\psi \pi(\psi) = 1$ (vyjádřeno slovy, abyste se nebáli derivací: když $\pi(\psi)$ vzroste, $\mathrm{d}\pi(\psi)$ je kladné, když $\pi(\psi)$ klesne, je $\mathrm{d}\pi(\psi)$ záporné; protože součet je jedna, musejí některé $\mathrm{d}\pi(\psi)$ vzrůst a jiné klesnout). Rovnici (13.28) použijeme nyní ještě jednou, abychom ukázali, že

$$\sum_\psi \mathrm{d}\pi(\psi)\cdot\ln\pi(\psi) = \mathrm{d}\sum_\psi \pi(\psi)\ln\pi(\psi)$$

Druhý sčítanec v (13.26) je tedy

$$\sum_\psi \mathrm{d}\pi(\psi)\cdot\mathcal{E}(\psi) = -\boldsymbol{k}_\mathbf{B}T\,\mathrm{d}\left[\sum_\psi \pi(\psi)\ln\pi(\psi)\right]$$

Porovnáním s $T\mathrm{d}S$ dostaneme entropii jako funkci pravděpodobnosti stavů,

$$S = -\boldsymbol{k}_\mathbf{B} \sum_\psi \pi(\psi) \ln \pi(\psi) \tag{13.29}$$

Vrátíme-li se zpátky k izolovanému systému, je $\pi(\psi) = 1/W$ pro $E = \mathcal{E}(\psi)$ a $\pi(\psi) = 0$ pro $E \neq \mathcal{E}(\psi)$ a máme

$$S = \boldsymbol{k}_\mathbf{B} \ln W \tag{13.30}$$

kde W je počet stavů. Toto je slavná **Boltzmannova rovnice** pro entropii. Entropie je tedy tím větší, čím více způsoby lze daný stav realizovat, přičemž závislost je logaritmická. To souvisí s aditivitou entropie: Uvažujeme-li opět spojené systémy 1+2, platí $W_{1+2} = W_1 W_2$, a proto $S_{1+2} = S_1 + S_2$.

Zbývá určit fyzikální význam parametru α. Z (13.29) po dosazení za $\ln \pi$ z (13.15) dostaneme

$$S = \boldsymbol{k}_\mathbf{B} \sum_\psi \pi(\psi)[\alpha - \beta\mathcal{E}(\psi)] = \boldsymbol{k}_\mathbf{B}\alpha - \frac{U}{T} \tag{13.31}$$

a tedy

$$\alpha = \frac{U - TS}{\boldsymbol{k}_\mathbf{B} T} = \frac{F}{\boldsymbol{k}_\mathbf{B} T}$$

kde F je vám dobře známá Helmholtzova energie. Z toho zároveň plyne důležitý vztah

$$F = -\boldsymbol{k}_\mathbf{B} T \ln \left[\sum_\psi \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{E}(\psi)} \right] \tag{13.32}$$

kde suma v hranatých závorkách je stejná jako ve jmenovateli (13.16), nazývá se **kanonická partiční funkce** nebo **statistická suma** a obvykle se značí Q nebo Z. Z (13.32) lze alespoň v principu spočítat libovolnou termodynamickou veličinu (je to opakování Fyzikální chemie pro bakaláře)

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{13.33}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \tag{13.34}$$
$$U = F - TS \tag{13.35}$$
$$H = U + pV \tag{13.36}$$
$$G = F + pV \tag{13.37}$$

Příklad. Vypočtěte tlak a molární entropii jednoatomového ideálního plynu za teploty T v objemu V.

Podle výsledků, které jste získali na přednáškách z kvantové teorie, je energie jedné molekuly v nádobě tvaru kvádru o stranách a, b a c s pevnými stěnami rovna

$$\mathcal{E} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{13.38}$$

Kanonická partiční funkce je

$$Q_1 = \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} \exp(-\beta\mathcal{E})$$

Je-li nádoba dost velká, můžeme nahradit sumaci integrací

$$Q_1 = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \exp(-\beta\mathcal{E})\,\mathrm{d}n_x\mathrm{d}n_y\mathrm{d}n_z$$

a použít opět vzorce (13.20). Dostaneme

$$Q_1 = \frac{V}{\Lambda^3}$$

kde $V = abc$ je objem a $\Lambda = h/(2\pi m\boldsymbol{k}_\mathbf{B}T)^{1/2}$ je tzv. de Broglieova termální vlnová délka[12]. Molekuly ideálního plynu navzájem neinteragují, a proto $E = \sum_{i=1}^N E_i$, kde se sčítá přes všechny molekuly v systému. Kdyby byly všechny molekuly různé (ale se stejnou hmotností m), dostali bychom

$$Q = \prod_{i=1}^N Q_i = Q_1^N$$

[12] Dosaďte do rov. (13.1) za E energii jednoho stupně volnosti, $E = \frac{1}{2}\boldsymbol{k}_\mathbf{B}T$, a dostanete Λ až na multiplikativní faktor.

Tak tomu ale není. V kvantovém popisu, ze kterého jsme vyšli, jsou stejné atomy nerozlišitelné[13]. Partiční funkci je proto nutno vydělit počtem způsobů, kterými lze molekuly označit (očíslovat). Nejsme totiž v principu schopni rozlišit stav, kdy je molekula vody č. 1 v levém horním rohu nádoby a molekula vody č. 2 v pravém spodním rohu nádoby od stavu, kdy jsou tyto molekuly opačně očíslovány. Počet očíslování N stejných molekul se rovná $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots N$. Správný výsledek je proto

$$Q = \frac{1}{N!} Q_1^N$$

a podle (13.32) je Helmholtzova energie rovna

$$F = -\boldsymbol{k_B} T \ln Q = -\boldsymbol{k_B} T \left(N \ln \frac{V}{\Lambda^3} - \ln N! \right) = -\boldsymbol{k_B} T \left(N \ln \frac{V}{\Lambda^3} - N \ln N + N \right)$$

Pro odhad $\ln N!$ jsme použili aproximaci spolu s integrací per partes ($'$ značí derivaci)

$$\begin{aligned} \ln N! &= \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln N = \sum_{i=1}^{N} \ln i \\ &\approx \int_1^N \ln x \, \mathrm{d}x = \int_1^N x' \ln x \, \mathrm{d}x = [x \ln x]_1^N - \int_1^N x (\ln x)' \, \mathrm{d}x = N \ln N - N \end{aligned}$$

Tlak je dán vztahem

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N \boldsymbol{k_B} T}{V} = \frac{n \boldsymbol{R} T}{V}$$

což je stavová rovnice ideálního plynu. Výpočet entropie je poněkud zdlouhavý, protože na teplotě závisí i Λ. Vyjde tzv. Sackurova–Tetrodeova formule

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \boldsymbol{k_B} N \left(\ln \frac{V}{N \Lambda^3} + \frac{5}{2} \right)$$

a po přepočtu na mol

$$S_\mathrm{m} = \boldsymbol{R} \left(\ln \frac{V}{\boldsymbol{N_A} \Lambda^3} + \frac{5}{2} \right) = \mathrm{konst} + \boldsymbol{R} \ln V + C_V \ln T$$

[13] Z hlediska klasické teorie není tento předpoklad vůbec samozřejmý. Jeho vynechání však vede k chybným hodnotám entropie, např. entropie vzroste po „smíchání“ dvou stejných vzorků stejného plynu (tzv. Gibbsův paradox). Vy víte, že entropie vzroste pouze po smíchání *různých* plynů.

kde $C_V = \frac{3}{2}\boldsymbol{R}$, což je správná hodnota pro jednoatomový plyn. ■

Velké systémy zpravidla nepopisujeme kvantově (byť s aproximacemi) jako ve výše uvedeném příkladu, ale klasicky. Předpokládejme, že systém se skládá z N atomů, jejichž polohy popíšeme N vektory $\vec{r}_i$, $i = 1, 2 \ldots N$. Místo rychlostí $\vec{v}_i$, použijeme (z důvodů, které vyžadují hlubší znalosti mechaniky) hybnosti, $\vec{p}_i = m\vec{v}_i$. Energie systému atomů je $E = E_{\mathrm{pot}} + E_{\mathrm{kin}}$, kde o potenciální energii E_{pot} se více dovíte v následující kapitole a kinetická energie je $E_{\mathrm{kin}} = \sum_{i=1}^{N} p^2/(2m)$. V tzv. semiklasické limitě (provedené ve výše uvedeném příkladu pro ideální plyn) přejde (13.32) na

$$\begin{aligned} F &= -\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}} T \ln\left[\frac{1}{N!h^{3N}} \int \mathrm{e}^{-\beta E} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N \, \mathrm{d}\vec{p}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{p}_N\right] \\ &= -\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}} T \ln\left[\frac{1}{N!\Lambda^{3N}} \int \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{pot}}} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N\right] \end{aligned} \tag{13.39}$$

13.3.3 *Viriálová stavová rovnice*

Stavovou rovnici ideálního plynu umíte odvodit z představy neinteragujících molekul. Pokusme se nyní započítat vliv vzájemného působení molekul v nepříliš hustém plynu. V (13.11) jsme napsali celkovou potenciální energii souboru N molekul jako součet přes všechny páry molekul. V partiční funkci máme výraz $\mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{pot}}}$, který upravíme takto

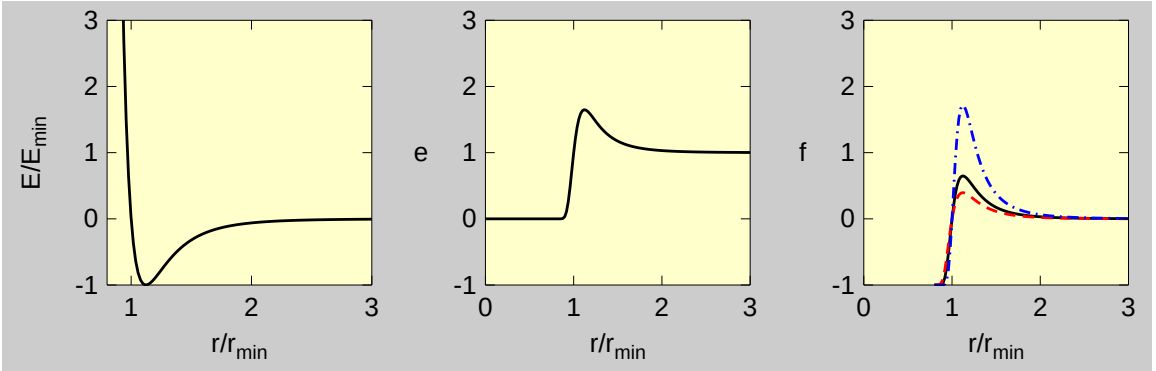
$$\mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{pot}}} = \exp[-\beta \sum_{ij} u(r_{ij})] = \prod_{ij} \exp[-\beta u(r_{ij})] = \prod_{ij} [1 + f(r_{ij})]$$

kde jsme označili $f(r_{ij}) = \exp[-\beta u(r_{ij})] - 1$ (tzv. Mayerova funkce). Proč tak složitě? Je to proto, že funkce f klesá k nule s rostoucí vzdáleností, viz obr. 13.9.

Součin roznásobíme,

$$\prod_{ij} [1 + f(r_{ij})] = 1 + \sum_{ij} f(r_{ij}) + \sum_{ij} \sum_{kl \neq ij} f(r_{ij}) f(r_{ij}) + \ldots$$

Sčítance v součtu $\sum_{ij} f(r_{ij})$ jsou nenulové, jestliže částice i a j se dostanou blízko k sobě. Toto odpovídá první opravě k ideálnímu chování. Příspěvky z dvojité sumy vzniknou, jestliže máme trojici molekul blízko u sebe. To je ve zředěném plynu méně pravděpodobné a my to zanedbáme, jakož i čtveřice, pětice atd. (ostatně, rov. (13.11) je sama o sobě aproximací, která



Obr. 13.9: Lennard-Jonesův potenciál $u(r)$, jeho Boltzmannův faktor $e = \exp(-\beta u)$ a Mayerova funkce $f = e - 1$ (- - -: vyšší teplota, -·-·-: nižší teplota)

pro trojice atd. není přesná) Konfigurační integrál, ze kterého spočteme Helmholtzovu energii, je tedy přibližně

$$\begin{aligned} Z &= \int \mathrm{e}^{-\beta E_{\mathrm{pot}}} \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N \\ &= \int \left(1 + \sum_{ij} f(r_{ij})\right) \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N \\ &= \int \left(1 + \binom{N}{2} f(r_{12})\right) \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N \end{aligned}$$

protože integrál ze všech $\binom{N}{2}$ párů má stejnou hodnotu. Spočítáme integrály,

$$\int \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = V^N$$

protože každý integrál $\int \mathrm{d}\vec{r}_i = V$. Dále

$$\int f(r_{12}) \mathrm{d}\vec{r}_1 \ldots \mathrm{d}\vec{r}_N = V^{N-2} \int f(r_{12}) \mathrm{d}\vec{r}_1 \mathrm{d}\vec{r}_2 = V^{N-1} \int f(r_{12}) \mathrm{d}\vec{r}_{12} = V^{N-1} b$$

kde $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ a $|\vec{r}_{12}| = r_{12}$ a označili jsme

$$b = 4\pi \int f(r) r^2 \mathrm{d}r^2$$

Tlak je dán derivací F podle objemu. Počítáme

$$\begin{aligned} p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \boldsymbol{k}_\mathbf{B} T \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T = \boldsymbol{k}_\mathbf{B} T \frac{N V^{N-1} + \binom{N}{2}(N-1)V_{N-2} b}{V_N + \binom{N}{2} V^{N-1} b} \\ &= \frac{\boldsymbol{k}_\mathbf{B} T}{V} \frac{1 + \frac{(N-1)^2}{2}\frac{1}{V} b}{1 + \frac{N(N-1)}{2}\frac{1}{V}} \\ &\approx \frac{\boldsymbol{k}_\mathbf{B} T}{V}\left(1 + \frac{(N-1)^2}{2}\frac{1}{V} b\right)\left(1 - \frac{N(N-1)}{2}\frac{1}{V} b\right) \\ &\approx \frac{\boldsymbol{k}_\mathbf{B} T}{V}\left(1 - \frac{N}{2V} b\right) \end{aligned}$$

kde předpokládáme, že v řídkém systému je $x = \frac{N(N-1)}{2}\frac{1}{V} b \ll 1$, takže členy druhého řádu můžeme zanedbat[14]. Stejně rozvineme $1/(1+x) \approx 1 - x$.

Stavovou rovnici vyjádříme pomocí kompresilibitního faktoru. Po přechodu na molární jednotky dostaneme viriálovou stavovou rovnici (do členu s druhým viriálovým koeficientem),

$$z = \frac{pV\beta}{N} = \frac{pV_\mathrm{m}}{RT} = 1 + \frac{B}{V_\mathrm{m}}$$

kde

$$B = -\boldsymbol{N}_\mathbf{A} 2\pi \int f(r) r^2 \mathrm{d}r \tag{13.40}$$

je tzv. druhý viriálový koeficient. Rozměr B je stejný jako rozměr molárního objemu, $\mathrm{m}^3\,\mathrm{mol}^{-1}$.

Ve výše uvedeném postupu umíme ukázat na místa, kde jsme zanedbali trojice molekul nebo členy vyššího řádu. Kdybychom je nezanedbali, dostali bychom obecnou viriálovou stavovou rovnici

$$z = \frac{pV_\mathrm{m}}{RT} = 1 + \frac{B}{V_\mathrm{m}} + \frac{C}{V_\mathrm{m}^2} + \cdots$$

Jednotlivé členy mají charakter opravy ideálního chování. Čím více členů použijeme, tím přesnější výsledek dostaneme. Výpočet a především měření vyšších viriálových koeficientů jsou však obtížné, a tak se používá nejčastěji rozvoj do B.

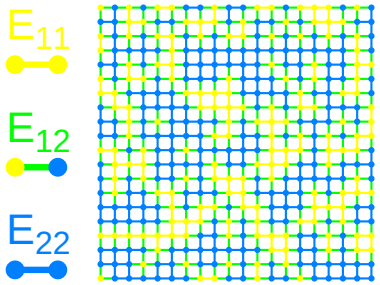
[14] Tato aproximace je problematická, protože vlastně předpokládáme, že $\rho N \ll 1$, zatímco stačí $\rho \ll 1$; sofistikovanější manipulací s řadami však lze dojít k závěru, že $\rho \ll 1$ skutečně stačí. Ještě výhodnější je použití tzv. grandkanonické partiční funkce, což však již přesahuje rámec těchto skript.

Integrál $\int f(r)r^2 \mathrm{d}r$ diverguje pro elektrostatické síly, které ubývají jako $1/r$. Pro plazma složené z nabitých částic proto viriálovou stavovou rovnici nelze použít!

13.3.4 *Regulární roztok*

Pojem regulární roztok byl fenomenologicky zaveden v odd. 5.5.3. Vychází z následujících modelových představ:

1. Každá molekula ve směsi má n_s sousedů, se kterými interaguje. Interakci se vzdálenejšími molekulami neuvažujeme.
2. Molekuly směsi jsou rozmístěny zcela náhodně jako v ideálním roztoku. Jinými slovy, dodatková entropie je nula ($S^\mathrm{E} = 0$).
3. Rovněž dodatkový objem je nulový ($V^\mathrm{E} = 0$).



Tyto předpoklady jsou dobře splněny u některých směsných krystalů, kdy náhodné rozmístění atomů „zamrzne“ a zůstane i při nižších teplotách, ale lze je přijmout jako aproximaci i u kapalin, jsou-li odchylky od ideálního chování malé.

Omezme se nyní na binární směs a označme energii dvou sousedících molekul typu i a j symbolem E_{ij}. Podle předpokladu 1 je v 1 molu směsi celkem $N_\mathrm{p} = \boldsymbol{N}_\mathbf{A} n_\mathrm{s}/2$ párů sousedů. Pravděpodobnost, že u náhodně vybraného páru nalezneme obě molekuly typu 1, je x_1^2, máme tedy $N_\mathrm{p} x_1^2$ párů typu 1–1. Podobně je $2N_\mathrm{p} x_1 x_2$ párů typu 1–2 nebo 2–1 a $N_\mathrm{p} x_2^2$ párů typu 2–2. Vnitřní energie je tedy

$$U_\mathrm{m} = N_\mathrm{p} x_1^2 E_{11} + 2N_\mathrm{p} x_1 x_2 E_{12} + N_\mathrm{p} x_2^2 E_{22}$$

Nás zajímají dodatkové veličiny (jsou molární),

$$U^\mathrm{E} = U_\mathrm{m} - N_\mathrm{p} x_1 E_{11} - N_\mathrm{p} x_2 E_{22} = x_1 x_2 N_\mathrm{p}(2E_{12} - E_{11} - E_{22})$$

Z předpokladů 2 a 3 odvodíme, že dodatková Gibbsova energie je rovna dodatkové vnitřní energii

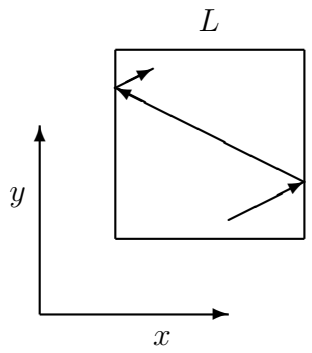
$$G^\mathrm{E} = U^\mathrm{E} + pV^\mathrm{E} - TS^\mathrm{E} = U^\mathrm{E} = E^\mathrm{E} x_1 x_2$$

kde $E^{\mathrm{E}} = N_{\mathrm{p}}(2E_{12} - E_{11} - E_{22})$ je na teplotě nezávislá konstanta popisující, jak se liší interakce dvojice různých molekul od průměrné interakce stejných dvojic. Aktivitní koeficienty složek jsou pak podle (5.69) rovny

$$\gamma_1 = \exp\left(\frac{E^{\mathrm{E}} x_2^2}{\boldsymbol{R}T}\right) \qquad \gamma_2 = \exp\left(\frac{E^{\mathrm{E}} x_1^2}{\boldsymbol{R}T}\right)$$

Vidíme, že se zvyšující teplotou se aktivitní koeficienty blíží jedničce, protože rozdíl energií E^{E} se proti tepelnému pohybu uplatní méně.

Postupem doby byly požadavky 2 a 3 rozvolněny, např. závislost E^{E} na teplotě odpovídá porušení požadavku 2, závislost na tlaku porušení 3. Původní definice se pak někdy nazývá **striktně regulární roztok**.



Obr. 13.10: Pohyb molekuly v krychli o straně L.

13.4 *Kinetická teorie plynů*

Kinetická teorie plynů vychází z představy atomů nebo molekul, které se pohybují prostorem. Pohyb je neuspořádaný (chaotický), a proto je možné jej popisovat pouze statisticky. Kinetická energie je mírou teploty plynu. Pro zjednodušení zavedeme další předpoklady:

- Mezi jednotlivými srážkami (vzájemnými i se stěnou nádoby) se částice pohybují přímočaře a nepůsobí na sebe žádnými odpudivými ani přitažlivými silami.
- Plyn je natolik řídký, že se molekuly srazí jen občas. Proto jsou srážky více než dvou částic vzácné.
- Naše modelové částice budou tuhé a dokonale pružné koule (model tuhých koulí).

13.4.1 *Ideální plyn*

V tomto oddíle použijeme ještě jednodušší model a budeme považovat molekuly za hmotné body. Na základě této představy a zákonů mechaniky odvodíme stavovou rovnici ideálního plynu.

Tlak plynu je způsoben nárazy molekul plynu na stěnu. Při odvození vztahu pro výpočet tlaku budeme uvažovat N molekul plynu o hmotnosti m uzavřených v krychli o straně L, kterou umístíme do počátku souřadnicového systému tak, aby její stěny byly kolmé na souřadnicové osy. Rychlost libovolné i-té molekuly je vektor $\vec{v}_i = (v_{i,x}, v_{i,y}, v_{i,z})$, její hmotnost m_i.

Sledujme nyní molekulu i, viz obr. 13.10, a její nárazy do stěny krychle v $x = 0$. K tomu nám stačí x-ová složka rychlosti. Molekula překoná vzdálenost L mezi kolmými stěnami za čas $L/v_{i,x}$. O srážkách molekul se stěnou předpokládáme, že jsou dokonale pružné, tedy že úhel dopadu se rovná úhlu odrazu a mění se pouze směr rychlosti, nikoli její velikost. Po odrazu je tedy $v_{i,x}$ stejně veliké s opačným znaménkem. Složky $v_{i,y}$ a $v_{i,z}$ se nemění. Molekula podruhé do stejné stěny tedy narazí za čas $\tau = 2L/v_{i,x}$.

Síla je rovna změně hybnosti za jednotku času. Hybnost molekuly i je $\vec{P} = m\vec{v}$. Protože se molekula odrazí opačným směrem, je změna hybnosti při nárazu ve směru osy x rovna $\Delta P_x = 2m_i v_{i,x}$. Průměrná síla způsobená nárazy jedné molekuly je tedy

$$F_{i,x} = \frac{\Delta P_x}{\tau} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

Tlak je síla ode všech N molekul dělená plochou, tedy

$$p = \frac{\sum_{i=1}^{N} F_i}{L^2} = \frac{\sum_{i=1}^{N} m_i v_{i,x}^2}{L^3}$$

Kinetická energie jedné molekuly je

$$\frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m_i (v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2)$$

Protože předpokládáme, že se molekuly pohybují náhodně ve všech směrech, jsou příspěvky od všech tří souřadnic stejné. Kinetická energie plynu (všech N molekul) je tedy

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^{N} m_i v_{i,x}^2$$

a tlak můžeme vyjádřit jako

$$p = \frac{\sum_{i=1}^{N} m_i v_{i,x}^2}{L^3} = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{kin}}}{V}$$

Jinak napsáno

$$pV = \frac{2}{3} E_{\text{kin}} \tag{13.41}$$

Ale kde je teplota? Jak tento vztah souvisí se stavovou rovnicí ideálního plynu, kterou znáte ve tvaru $pV = n\boldsymbol{R}T$? Potíž je v tom, že mechanika sama o sobě nezná pojem teploty. Teplota je pojem termodynamiky. Srovnáním (13.41) s $pV = n\boldsymbol{R}T$ dostaneme tvrzení, že *teplota je mírou kinetické energie molekul*.

Rozeberme tento vztah podrobněji. Zaveďme nejprve pojem **počet mechanických stupňů volnosti** f. To je počet mechanických proměnných (souřadnic), kterými je soustava popsána. V našem případě je $f = 3N$, protože každá molekula je popsána trojrozměrným vektorem. Pak

$$pV = n\boldsymbol{R}T = \frac{N}{\boldsymbol{N_A}}\boldsymbol{R}T = \frac{f}{3}\boldsymbol{k_B}T = \frac{2}{3}E_{\mathrm{kin}}$$

kde $\boldsymbol{k_B} = \boldsymbol{R}/\boldsymbol{N_A} = 1{,}3806503\cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$ je Boltzmannova konstanta. Výraz E_{kin} je složen celkem z f členů tvaru $\frac{1}{2}m_i v_{i,k}^2$, kde k je x, y nebo z. *V průměru* tedy na každý stupeň volnosti připadá energie

$$\frac{E_{\mathrm{kin}}}{f} = \frac{1}{2}\boldsymbol{k_B}T \tag{13.42}$$

To je speciální případ tzv. **ekvipartičního principu**. Vrátíme-li se zpět k molárním jednotkám ($f = 3\boldsymbol{N_A}$), máme pro izochorickou molární tepelnou kapacitu jednoatomového plynu

$$C_{V\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial U_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E_{\mathrm{kin}}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}\boldsymbol{R} \tag{13.43}$$

což dobře souhlasí s experimentem pro vzácné plyny. U lineárních molekul jako N_2 přistupují ještě rotace, které jsou popsány dvěma stupni volnosti, tedy $C_{V\mathrm{m}} = \frac{5}{2}\boldsymbol{R}$.

Ve skutečnosti jsou dva atomy N popsány celkem šesti stupni volnosti, každý atom třemi. Vzhledem k síle vazby lze však ukázat, že stupeň volnosti odpovídající vibracím nejen že nelze popisovat klasickou mechanikou, ale za běžných teplot budou prakticky všechny molekuly v základním stavu. Proto ho neuvažujeme. Právě vzhledem k významnosti kvantových efektů je použitelnost ekvipartičního teorému omezena na nejjednodušší molekuly (a omezený obor teplot).

Kdybychom však vibrační stupně volnosti (např. pro těžší atomy a vyšší teploty) mohli popisovat klasicky, dostali bychom $\boldsymbol{k_B}T$ na každý vibrační stupeň volnosti. To je proto, že člen $\frac{1}{2}\boldsymbol{k_B}T$ se počítá za každý kvadratický člen v energii. V případě translací a rotací máme jeden kvadratický člen, např. $\frac{1}{2}mv_x^2$, na stupeň volnosti v kinetické energii, v případě vibrací máme navíc harmonický (kvadratický) potenciál (13.12).

13.4.2 *Pravděpodobnostní rozložení molekulárních rychlostí*

Rychlost molekul plynu se vlivem vzájemných srážek neustále mění, takže stanovení skutečné rychlosti vybrané molekuly v daném okamžiku není možné. Ve velkém souboru molekul lze však pomocí statistických zákonitostí získat informaci o zastoupení rychlostí, jimiž se molekuly pohybují. Pravděpodobnost, že molekulu 1 nalezneme

- v krychličce o velikosti $\mathrm{d}x_1\mathrm{d}y_1\mathrm{d}z_1$ se souřadnicemi v intervalu $\langle x_1, x_1+\mathrm{d}x_1\rangle$, $\langle y_1, y_1+\mathrm{d}y_1\rangle$ a $\langle z_1, z_1+\mathrm{d}z_1\rangle$ a zároveň
- s rychlostmi v intervalu $\langle v_{1x}, v_{1x}+dv_x\rangle$, $\langle v_{1y}, v_{1y}+dv_y\rangle$, $\langle v_{1z}, v_{1z}+dv_z\rangle$,
- a stejně pro molekuly 2, 3, …, N,

je úměrná Boltmannovu faktoru (13.21)

$$\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{pot}}+E_{\mathrm{kin}}}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{-E_{\mathrm{pot}}}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1v_{1x}^2}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1v_{1y}^2}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1v_{1z}^2}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\cdots$$

Pravděpodobnost je vyjádřena jako součin, protože jednotlivé složky kinetické energie $\frac{1}{2}m_1v_{1x}^2$, $\frac{1}{2}m_1v_{1y}^2$ atd. jsou nezávislé navzájem i na potenciální energii. Proto pravděpodobnost, že x-ová složka rychlosti částice 1 je v intervalu $\langle v_{1x}, v_{1x}+\mathrm{d}v_x\rangle$, je úměrná

$$\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1v_{1x}^2}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)$$

bez ohledu na polohy a rychlosti ostatních částic a složky rychlosti částice 1 v osách y a z. Stejný vztah platí pro všechny kartézské složky rychlosti a všechny molekuly. Rovnici je zvykem normalizovat, tedy znásobit konstantou tak, aby normalizované rozložení[15] $f_x(v_x)\mathrm{d}v_x$ udávalo přímo pravděpodobnost, že rychlost ve směru x je v intervalu $\langle v_x, v_x+\mathrm{d}v_x\rangle$. Pak platí normalizační podmínka

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_x(v_x)\mathrm{d}v_x = 1$$

[15] Také se používají termíny (pravděpodobnostní) rozdělení či distribuce.

tj. pravděpodobnost, že rychlost je jakákoliv (kdekoliv v intervalu $(-\infty, +\infty)$), je jedna. Takto normalizovaná funkce se nazývá **hustota pravděpodobnosti**. Podle Gaussova integrálu (13.20) snadno najdete, že

$$f_x(v_x) = \sqrt{\frac{m_1}{2\pi \boldsymbol{k}_\mathbf{B} T}}\ \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m_1 v_{1x}^2}{\boldsymbol{k}_\mathbf{B} T}\right)$$

Ti, kdo dobře poslouchali přednášky z matematické statistiky, si jistě všimli, že $f_x(v_x)$ není nic jiného než Gaussovo rozložení se směrodatnou odchylkou $\sigma = \boldsymbol{k}_\mathbf{B} T/m$.

Funkce $f_x(v_x)$ je pro dvě teploty vynesena na obr. 13.11 vlevo. Ze zvyšující teplotou se distribuce rozšiřuje, neboť stoupá zastoupení vyšších rychlostí.

Rozdělení na tři kartézské složky se někdy hodí, častěji nás ale zajímá, jaká je pravděpodobnost, že rychlost $v = |\vec{v}|$ je v intervalu $\langle v, v + \mathrm{d}v\rangle$. Protože objem slupky $\langle v, v + \mathrm{d}v\rangle$ je $4\pi v^2 \mathrm{d}v$, je tato pravděpodobnost

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_1}{2\pi \boldsymbol{k}_\mathbf{B} T}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m_1 v^2}{\boldsymbol{k}_\mathbf{B} T}\right) v^2 \tag{13.44}$$

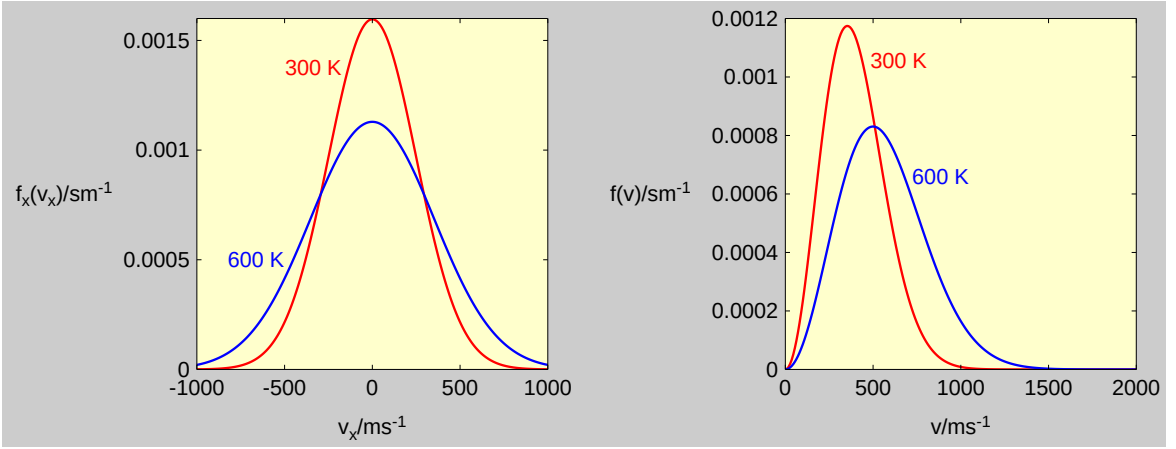
Závislost $f(v)$ je na obr. 13.11 vpravo. Vrchol funkce $f(v)$, tj. nejpravděpodobnější rychlost, se s růstem teploty posunuje k vyšším hodnotám. Plochy pod jednotlivými křivkami jsou stejné, totiž jedna, neboť distribuce jsou normalizované.

Výše uvedené vztahy se nazývají **Maxwellovo** nebo také **Maxwellovo-Boltzmannovo rozložení**. Při odvození jsme nikde nepoužili předpoklad, že látka je v plynném stavu. Vztahy by tedy měly platit i pro kapalinu nebo pevnou látku. Omezením je však použití klasické mechaniky, které je tím méně oprávněné, čím lehčí je atom nebo molekula (kapalné hélium), čím silnější je interakce (krystal) a čím nižší je teplota.

13.4.2.1 *Nejpravděpodobnější rychlost molekul*

Jako nejpravděpodobnější rychlost molekul, v_{nejpr}, je definována rychlost, která odpovídá maximu hustoty pravděpodobnosti. Získáme ji tedy z podmínky

$$\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v} = 0$$



Obr. 13.11: Maxwellovo-Boltzmannovo rozložení rychlostí pro argon za různých teplot. **Vlevo:** hustota pravděpodobnosti nalezení složky v_x rychlosti, **vpravo:** hustota pravděpodobnosti nalezení rychlosti v

Zkuste si sami zderivovat a vyřešit rovnici. Mělo by vám vyjít

$$v_{\text{nejpr}} = \left(\frac{2\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2\boldsymbol{R}T}{M}\right)^{1/2} \tag{13.45}$$

13.4.2.2 *Střední rychlost molekul*

Střední rychlost molekul $\overline{v}$ je dána průměrem přes všechny molekuly

$$\overline{v} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i \tag{13.46}$$

My však pracujeme s pravděpodobností: $f(v)\mathrm{d}v$ je pravděpodobnost, že rychlost je v intervalu $(v, v+\mathrm{d}v)$. Znásobením v tedy získáme příspěvek ke střední rychlosti od všech molekul v daném intervalu rychlostí. Sečtením (integrací) dostaneme střední rychlost

$$\overline{v} = \int_0^\infty v f(v)\mathrm{d}v \tag{13.47}$$

Dosazením za $f(v)$ z rovnice (13.44) dostaneme

$$\begin{aligned}\overline{v} &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)^{3/2}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)v^3\mathrm{d}v \\ &= \left(\frac{8\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8\boldsymbol{R}T}{\pi M}\right)^{1/2}\end{aligned} \tag{13.48}$$

13.4.2.3 *Střední kvadratická rychlost molekul*

Střední kvadratickou rychlostí molekul rozumíme odmocninu ze střední hodnoty kvadrátů rychlostí. Platí tedy

$$v_{\mathrm{kv}}^2 = \overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v)\mathrm{d}v \tag{13.49}$$

Dosazením za $f(v)$ z rovnice (13.44) dostaneme pro střední kvadratickou rychlost

$$\begin{aligned}v_{\mathrm{kv}} = \left(\overline{v^2}\right)^{1/2} &= \left[4\pi\left(\frac{m}{2\pi\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)^{3/2}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)v^4\mathrm{d}v\right]^{1/2} \\ &= \left(\frac{3\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{3\boldsymbol{R}T}{M}\right)^{1/2}\end{aligned} \tag{13.50}$$

Všude tam, kde závisí makroskopická veličina na čtverci rychlosti molekul, je její hodnota určena střední hodnotou čtverců rychlosti $\overline{v^2}$, nikoli čtvercem střední rychlosti $(\overline{v})^2$!

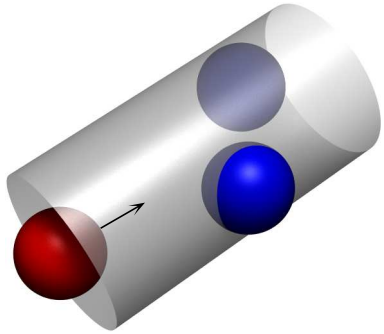
13.4.2.4 *Střední relativní rychlost molekul*

Rychlost, kterou se molekuly k sobě přibližují nebo vzdalují, se nazývá relativní rychlost. Střední relativní rychlost $\overline{v}_{\mathrm{rel}}$ je rovna

$$\overline{v}_{\mathrm{rel}} = \int |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|\, f_x(v_{1x})f_x(v_{1y})f_x(v_{1z})f_x(v_{2x})f_x(v_{2y})f_x(v_{2z})\,\mathrm{d}v_{1x}\mathrm{d}v_{1y}\mathrm{d}v_{1z}\mathrm{d}v_{2x}\mathrm{d}v_{2y}\mathrm{d}v_{2z}$$

kde integrujeme přes všechny složky rychlosti obou molekul. Integrál spočteme substitucí $\vec{v}_+ = (\vec{v}_1 + \vec{v})\sqrt{2}$, $\vec{v}_- = (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)/\sqrt{2}$; Jacobián transformace je jedna. Vyjde

$$\overline{v}_{\mathrm{rel}} = \sqrt{2}\,\overline{v} \tag{13.51}$$



Obr. 13.12: Molekula letící ve směru šipky se srazí s molekulami, jejichž středy leží uvnitř válce o poloměru σ, kde σ je průměr molekuly. Průřez válce je roven účinnému průřezu

Stejný výsledek lze dostat, jestliže si uvědomíme, že pravděpodobnostní rozložení vzájemné rychlosti dvou molekul (v každé souřadnici) je také Gaussovo s dvojnásobným rozptylem, tedy směrodatnou odchylkou $\sqrt{2}\sigma$. Z toho okamžitě plyne (13.51). Střední relativní rychlost se uplatňuje především při popisu molekulárních srážek a důsledků z nich plynoucích.

13.4.2.5 *Srážkový průměr a střední volná dráha molekuly*

V dalším výkladu budeme předpokládat, že molekuly jsou tuhé kulové částice o průměru σ, které na sebe kromě okamžiku srážky silově nepůsobí (tuhé koule). Veličině σ říkáme srážkový (kolizní) průměr. Účinný průřez čili srážkově efektivní plocha (pro srážky molekul stejného druhu) je $\pi\sigma^2$, viz obr. 13.12. Zároveň budeme předpokládat, že plyn je tak řídký (a srážky tak málo četné), že můžeme použít stavovou rovnici ideálního plynu.

Střední volná dráha molekuly $\overline{L}$ je střední vzdálenost, kterou molekula urazí mezi dvěma srážkami. Je-li počet částic v jednotce objemu $\mathcal{N}$ a pohybuje-li se částice střední rychlosti $\overline{v}$, potom za jednotku času se srazí se všemi molekulami, jejichž středy se nacházejí ve válci o objemu $\pi\sigma^2\overline{v}$. Počet těchto molekul (a tedy i srážek) je $\mathcal{N}\pi\sigma^2\overline{v}$, a to za předpokladu, že se ostatní molekuly nepohybují. Protože však i všechny ostatní molekuly se pohybují, musíme uvažovat střední relativní rychlost molekul. Pro korigovaný počet srážek pak dostaneme vztah

$$r_1 = \mathcal{N}\pi\sigma^2\overline{v}_{\mathrm{rel}} = \sqrt{2}\mathcal{N}\pi\sigma^2\overline{v} \tag{13.52}$$

Střední volná dráha molekuly $\overline{L}$ je tedy

$$\overline{L} = \frac{\overline{v}}{r_1} = \frac{\overline{v}}{\sqrt{2}\mathcal{N}\pi\sigma^2\overline{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}\mathcal{N}\pi\sigma^2} = \frac{\boldsymbol{R}T}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p\boldsymbol{N}_\mathbf{A}} \tag{13.53}$$

kde jsme použili stavovou rovnici ideálního plynu ve tvaru $\mathcal{N} = \boldsymbol{N}_\mathbf{A}p/(\boldsymbol{R}T)$. Počet vzájemných srážek r_{celk} všech molekul v jednotce objemu za jednotku času je dán součinem počtu srážek jedné molekuly za jednotku času a počtu molekul v jednotce objemu dělený dvěma, neboť každé srážky se účastní 2 molekuly:

$$r_{\text{celk}} = \frac{r_1\mathcal{N}}{2} = \frac{\sqrt{2}\pi\sigma^2(\mathcal{N})^2\overline{v}}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\pi\sigma^2\mathcal{N}^2\overline{v} \tag{13.54}$$

Dosazením za střední rychlost $\overline{v}$ ze vztahu (13.48) dostaneme

$$r_{\text{celk}} = 2\sqrt{\pi}\sigma^2\frac{p^2}{\boldsymbol{k}_\mathbf{B}T}\sqrt{\frac{1}{m\boldsymbol{k}_\mathbf{B}T}} = \frac{2\sigma^2\boldsymbol{N}_\mathbf{A}{}^2p^2}{\boldsymbol{R}T}\sqrt{\frac{\pi}{\boldsymbol{R}TM}} \tag{13.55}$$

Z posledního vztahu je patrné, že počet vzájemných srážek molekul plynu je při dané teplotě úměrný druhé mocnině tlaku, zatímco střední volná dráha molekuly (13.53) je nepřímo úměrná tlaku.

13.4.3 *Transportní jevy v plynech*

Kinetická teorie je schopna vypočítat ze znalosti mezimolekulového působení různé kinetické (tj. související s pohybem molekul) vlastnosti, jako difuzivitu, viskozitu, tepelnou vodivost apod.

13.4.3.1 *Viskozita*

Viskozita (vnitřní tření, přesněji tzv. **smyková viskozita**[16]), viz odd. 11.3, se projevuje vždy při proudění tekutiny (kapaliny nebo plynu), jestliže se různé části kapaliny pohybují různě rychle. Představujeme si, že proudění se uskutečňuje v jednotlivých rovnoběžných vrstvách, které mají konstantní rychlost. Na styčné ploše mezi sousedními vrstvami, které se pohybují

[16] Tzv. objemovou viskozitou, která popisuje odezvu (diagonální složky tenzoru napětí) na stlačování či expanzi, se nebudeme zabývat.

různou rychlostí, působí brzdná síla f úměrná stykové ploše A, gradientu rychlosti proudění $\mathrm{d}v/\mathrm{d}x$, kde x je vzdálenost vrstev a konstantě η, kterou nazýváme dynamickou viskozitou[17]

$$f = -\eta A \frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}y} \tag{13.56}$$

Základní jednotkou dynamické viskozity je Pa s.

Z molekulárně-kinetického hlediska je příčinou této brzdné síly neustálá výměna molekul mezi jednotlivými vrstvami. Ty se liší složkou hybnosti (rychlosti) ve směru proudění. Molekuly přicházející kolmo na směr proudění přenášejí složky hybnosti ve směru proudění z jedné vrstvy do druhé. Pohyb rychlejších vrstev je brzděn a naopak.

Pro odvození příslušné brzdné síly vyjdeme z představy, že plyn proudí po horizontální rovinné desce (viz obr 13.13). Rychlost jeho usměrněného proudění v myšlené horizontální rovině o ploše A ve vzdálenosti y od desky je v_x (ve směru $\vec{x}$) a gradient rychlosti proudění $\mathrm{d}v_x/\mathrm{d}y$. Jako určující vzdálenost pro působení této brzdné síly považujeme střední volnou dráhu molekuly. Potom každá molekula o hmotnosti m, která přichází kolmo do této roviny ze sousední vyšší vrstvy ve vzdálenosti $y + \overline{L}$ od desky, přenáší hybnost $m(v_x + \overline{L}(\mathrm{d}v_x/\mathrm{d}y))$. Podobně molekula přicházející z nižší vrstvy ve vzdálenosti $y - \overline{L}$ od desky přináší do myšlené roviny hybnost $m(v_x - \overline{L}(\mathrm{d}v_x/\mathrm{d}y))$. Počet těchto molekul, přicházejících v důsledku tepelného neuspořádaného pohybu za čas $\mathrm{d}\tau$ v každém z obou uvedených směrů je, $\frac{1}{6}\mathcal{N}\overline{v}A\mathrm{d}\tau$. (Faktor 1/6 je výsledkem přibližné úvahy, že molekula se může pohybovat v jednom ze šesti směrů $\vec{x}$, $-\vec{x}$, $\vec{y}$, $-\vec{y}$, $\vec{z}$ a $-\vec{z}$.) Výslednou změnu hybnosti ve směru proudění $\mathrm{d}P_x$ dostaneme jako rozdíl těchto dvou efektů

$$\mathrm{d}P_x = \frac{1}{6}\mathcal{N}\overline{v}Am\left[v - \overline{L}\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}y}\right)\right]\mathrm{d}\tau - \frac{1}{6}\mathcal{N}\overline{v}Am\left[v + \overline{L}\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}y}\right)\right]\mathrm{d}\tau = -\frac{1}{3}\mathcal{N}\overline{v}Am\overline{L}\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}y}\right) \tag{13.57}$$

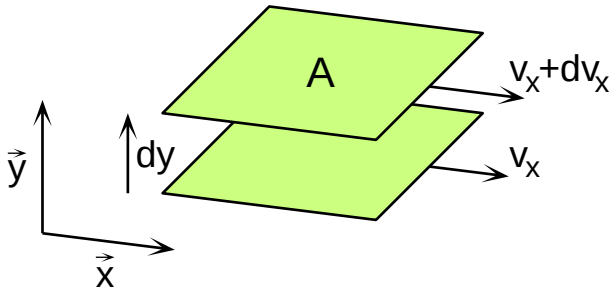
Podle druhého Newtonova zákona je síla rovna časové změně hybnosti, a tudíž

$$f = \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{1}{3}\mathcal{N}\overline{v}Am\overline{L}\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}y} \tag{13.58}$$

Porovnáním se vztahem pro brzdnou sílu (13.56) dostaneme pro dynamickou viskozitu výraz

$$\eta = \frac{1}{3}\mathcal{N}\overline{v}m\overline{L} = \frac{1}{3}\varrho\overline{v}\overline{L} \tag{13.59}$$

[17] Kapaliny, které se neřídí vztahem (13.56), tj. dynamická viskozita není konstantou, ale závisí např. na gradientu rychlosti, se označují jako nenewtonovské.



Obr. 13.13: K odvození viskozity plynů

kde ϱ je hustota.

Teplotní závislost dynamické viskozity dostaneme dosazením do vztahu (13.59) za $\overline{L}$ a $\overline{v}$

$$\eta = \frac{2}{3\sigma^2}\sqrt{\frac{m\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}{\pi^3}} = \frac{2}{3\pi\boldsymbol{N}_{\mathbf{A}}\sigma^2}\sqrt{\frac{M\boldsymbol{R}T}{\pi}} \tag{13.60}$$

Z této rovnice vyplývá, že viskozita plynu při nízkých tlacích roste s druhou odmocninou teploty a nezávisí na tlaku.

Uvedený postup byl spíše kvalitativní. Přesnějším postupem získali S. Chapman a D. Enskog pro dynamickou viskozitu vztah

$$\eta = \frac{5\pi}{32}\varrho\overline{v}\overline{L} \tag{13.61}$$

Rovněž skutečná teplotní závislost viskozity plynů je poněkud složitější.

Experimentální údaje o viskozitě plynů nám umožňují stanovit srážkový průměr molekuly a její střední volnou dráhu.

13.4.3.2 *Difuze*

Pod pojmem difuze rozumíme proces, při němž se částice pohybují samovolně z místa o vyšší koncentraci do míst s koncentrací nižší. Tento proces je velmi pomalý, neboť během něho se pohybující molekula v důsledku velkého počtu molekulárních srážek nahodile vychyluje od tohoto směru. Proces difuze se řídí Fickovými zákony, viz odd. 9.1.

Pro tok látky druhu i plochou A platí při jednorozměrné difuzi (první Fickův zákon)

$$\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}\tau} = -DA\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_i}{\mathrm{d}x} \tag{13.62}$$

kde $(\mathrm{d}\mathcal{N}_i/\mathrm{d}x)$ je gradient koncentrace (přesněji číselné hustoty), D je difuzní koeficient (difuzivita), $\mathcal{N}_i = N_i/V$ je počet molekul i v jednotce objemu (číselná hustota, volněji koncentrace).

Při molekulárně-kinetickém výkladu difuze postupujeme obdobně jako v případě viskozity. Uvažujme plyn sestávající z dvou druhů molekul (1 a 2), jejichž koncentrace ($\mathcal{N}_1 = N_1/V$, $\mathcal{N}_2 = N_2/V$) se mění ve směru souřadnice x. Koncentrační spád je vyjádřen gradientem koncentrace $(\mathrm{d}\mathcal{N}_1/\mathrm{d}x)$ a $(\mathrm{d}\mathcal{N}_2/\mathrm{d}x)$. Při konstantním počtu molekul v systému ($N = N_1 + N_2$) musejí gradienty koncentrace splňovat vztah

$$\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_1}{\mathrm{d}x} = -\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_2}{\mathrm{d}x} \tag{13.63}$$

Kdyby tomu tak nebylo, vznikla by oblast se zvýšenou koncentrací všech molekul a tedy vyšším tlakem a okamžitě by vznikl „vítr“ (konvekce), kterým by se tlaky vyrovnaly. Konvekce je přitom mnohem rychlejší proces.

Fickův zákon (13.62) musí být splněn pro oba druhy molekul

$$\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}\tau} = -D_{12}A\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_1}{\mathrm{d}x} \tag{13.64}$$

$$\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}\tau} = -D_{21}A\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_2}{\mathrm{d}x} \tag{13.65}$$

Z (13.63) okamžitě plyne, že $D_{12} = D_{21}$. Počet částic druhu 1, který přejde za čas $\mathrm{d}\tau$ myšlenou rovinnou plochou A z vrstvy (vzdálené o střední volnou dráhu molekuly) o vyšší koncentraci, je

$$\mathrm{d}N_1' = \frac{1}{6}\overline{v}_1 A\left(\mathcal{N}_1 + \overline{L}_1\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_1}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}\tau \tag{13.66}$$

Zároveň z vrstvy chudší na molekuly druhu 1 a vzdálené o střední volnou dráhu $\overline{L}_1$ přejde za čas $\mathrm{d}\tau$

$$\mathrm{d}N_1'' = \frac{1}{6}\overline{v}_1 A\left(\mathcal{N}_1 - \overline{L}_1\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_1}{\mathrm{d}x}\right)\mathrm{d}\tau \tag{13.67}$$

Celkový difuzní tok molekul druhu 1 v kladném směru osy x je dán rozdílem těchto dílčích dějů

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}\tau}\right)_D = -\frac{1}{3}\overline{v}_1 A\overline{L}_1 \frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_1}{\mathrm{d}x} \tag{13.68}$$

Podobně pro tok molekul druhu 2 platí

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}\tau}\right)_D = -\frac{1}{3}\overline{v}_2 A\overline{L}_2 \frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_2}{\mathrm{d}x} \tag{13.69}$$

Protože střední rychlosti i střední volné dráhy obou druhů molekul jsou různé, jsou různé i oba molekulárně-difuzní toky, což je v rozporu s (13.63)–(13.65). Ve skutečnosti je však tento efekt okamžitě kompenzován prouděním plynu (konvekcí). Celkový proces převodu hmoty je pak dán součtem přenosu molekulárně-difuzního a konvekčního.

Konvekční převod hmoty plochou A je dán $\mathcal{N}\mathcal{A}w$, kde $\mathcal{N} = N/V$, $\mathcal{A}$ je plocha, w je rychlost konvekčního toku. Vzhledem k výše uvedenému důvodu (konstantnost tlaku) musí platit

$$\left(\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}\tau}\right)_D + \left(\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}\tau}\right)_D + \mathcal{N}\mathcal{A}w = 0 \tag{13.70}$$

Dosazením vztahů (13.68) a (13.69) do rovnice (13.70) dostaneme pro rychlost konvekčního toku

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{3\mathcal{N}}(\overline{v}_1\overline{L}_1 - \overline{v}_2\overline{L}_2)\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_1}{\mathrm{d}x} \\ &= \frac{1}{3\mathcal{N}}(\overline{v}_2\overline{L}_2 - \overline{v}_1\overline{L}_1)\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_2}{\mathrm{d}x} \end{aligned} \tag{13.71}$$

Úhrnný tok molekul druhu 1 je dán součtem molekulárně-difuzního a konvekčního toku

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}\tau} &= \left(\frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}\tau}\right)_D + \mathcal{N}_1\mathcal{A}w = \\ &= \left[-\frac{1}{3}\overline{v}_1\overline{L}_1\mathcal{A} + \frac{1}{3}\frac{\mathcal{N}_1}{\mathcal{N}}\mathcal{A}(\overline{v}_1\overline{L}_1 - \overline{v}_2\overline{L}_2)\right]\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_1}{\mathrm{d}x} \\ &= -\frac{1}{3}\mathcal{A}(x_2\overline{v}_1\overline{L}_1 + x_1\overline{v}_2\overline{L}_2)\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_1}{\mathrm{d}x} \end{aligned} \tag{13.72}$$

kde $\mathcal{N}_i/\mathcal{N} = x_i$ je molární zlomek i-té složky ($i = 1, 2$). Podobně pro tok molekul druhu 2 dostaneme

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}\tau} &= \left(\frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}\tau}\right)_D + \mathcal{N}_2 \mathcal{A} w = \\ &= -\frac{1}{3}\mathcal{A}(x_1\overline{v}_2\overline{L}_2 + x_2\overline{v}_1\overline{L}_1)\frac{\mathrm{d}\mathcal{N}_2}{\mathrm{d}x} \end{aligned} \tag{13.73}$$

Porovnáním předchozích vztahů s (13.64) a (13.65) získáme pro difuzní koeficient

$$D_{12} = \frac{1}{3}(x_1\overline{v}_2\overline{L}_2 + x_2\overline{v}_1\overline{L}_1).$$

Uvažujeme-li čistou látku a označíme-li si polovinu molekul jednou barvou a druhou polovinu druhou (v experimentu můžeme použít různých izotopů), přechází D_{12} na tzv. koeficient autodifuze

$$D_{11} = \frac{1}{3}\overline{v}\overline{L}$$

13.4.4 *Rychlostní konstanta ze srážkové teorie*

Až dosud jsme předpokládali, že srážky molekul byly pružné, tedy až na změnu rychlosti se s molekulami při srážce nic nestalo. Ale co když může dojít k chemické reakci? Jestliže (např. z kvantové teorie) vypočteme, co se stane, když se dvě molekuly určitou rychlostí srazí, z kinetické teorie můžeme vypočítat rychlost reakce. Zde odvodíme vztah pro rychlost reakce pro jednoduchý model charakterizovaný kromě předpokladů uvedených v 13.4 předpokladem, že molekuly zreagují vždy, jestliže k tomu mají při srážce dost kinetické energie – alespoň tzv. aktivační energii E^*.

Protože vyšetřujeme binární srážky, zajímá nás pravděpodobnostní rozložení *relativních* rychlostí. Protože složením dvou Gaussových rozložení (v každé souřadnici) je Gaussovo rozložení s dvojnásobným rozptylem, viz (13.51), dostaneme hledané rozložení z (13.44) nahrazením $T \to 2T$,

$$f_{\mathrm{rel}}(v_{\mathrm{rel}}) = 4\pi\left(\frac{m_1}{4\pi \boldsymbol{k}_{\mathbf{B}} T}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m_1 v_{\mathrm{rel}}^2}{4\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}} T}\right) v_{\mathrm{rel}}^2 \tag{13.74}$$

Molekula s relativní rychlostí v_{rel} se bude srážet s ostatními s frekvencí (počet srážek za jednotku času)

$$v_{\mathrm{rel}}\,\pi\sigma^2\,\frac{\mathcal{N}}{2}$$

kde dělíme dvěma, protože každé srážky se účastní dvě molekuly. Opakujeme, že $\mathcal{N} = N/V$ je číselná hustota. Rychlost každé molekuly ze srážícího se páru vzhledem k těžišti je $v_{\mathrm{rel}}/2$ a energie je tedy

$$E = 2\frac{1}{2}m_1\left(\frac{v_{\mathrm{rel}}}{2}\right)^2 = \frac{m_1 v_{\mathrm{rel}}^2}{4}$$

Naopak minimální rychlost v_{rel}^* potřebná k tomu, aby molekuly zregovaly, je $v_{\mathrm{rel}}^* = \sqrt{4E^*/m_1}$. Frekvence srážek vedoucích k reakci (počet srážek na jednu molekulu za jednotku času) je tedy dána integrálem přes všechny rychlejší molekuly

$$r_{\mathrm{reakce}} = \int_{v_{\mathrm{rel}}^*}^{\infty} v_{\mathrm{rel}}\frac{\pi\sigma^2\mathcal{N}}{2}f_{\mathrm{rel}}(v_{\mathrm{rel}})\mathrm{d}v_{\mathrm{rel}}$$

Po substituci za E a dosazení z (13.74) máme

$$\begin{aligned} r_{\mathrm{reakce}} &= \frac{16\pi^2\sigma^2\mathcal{N}}{m_1^2}\left(\frac{m_1}{4\pi\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)^{3/2}\int_{E^*}^{\infty}\exp\left(\frac{-E}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)E\,\mathrm{d}E \\ &= \frac{16\pi^2\sigma^2\mathcal{N}}{m_1^2}\left(\frac{m_1}{4\pi\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)^{3/2}\exp\left(\frac{-E^*}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\left[\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}TE^* + (\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T)^2\right] \end{aligned}$$

(Ověřte sami, že pro $E^* = 0$, tj. každá srážka se počítá, dostaneme po znásobení číselnou hustotou vzorec (13.55).) Při jedné srážce ubydou dvě molekuly. Reakční rychlost vyjádřená jako úbytek koncentrace $c = \mathcal{N}/\boldsymbol{N}_{\mathbf{A}}$ za jednotku času je tedy

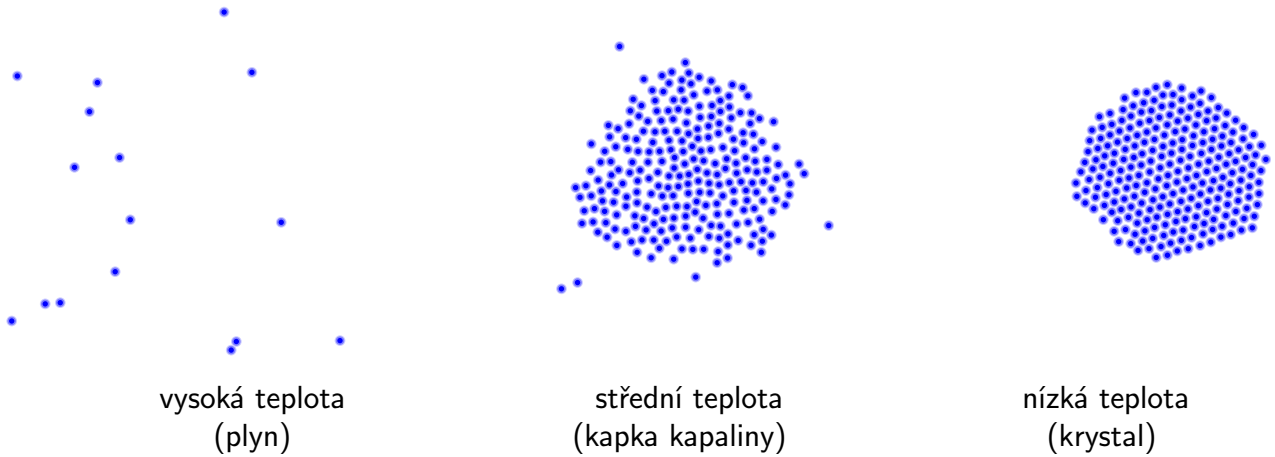
$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\tau} = -2r\mathcal{N}/\boldsymbol{N}_{\mathbf{A}} = -A(T)\exp\left(\frac{-E^*}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)c^2 = -A(T)\exp\left(\frac{-E_{\mathrm{m}}^*}{\boldsymbol{R}T}\right)c^2 \equiv -k(T)\,c^2$$

kde E_{m}^* je molární aktivační energie a kde tzv. předexponenciální faktor je roven

$$A(T) = \frac{\boldsymbol{R}T + E_{\mathrm{m}}^*}{\sqrt{\pi m_1\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}}\,4\pi\sigma^2$$

Reakce je druhého řádu ve shodě s mechanismem binárních srážek. Závislost předexponenciálního faktoru na teplotě je ve srovnání s exponenciálním členem mírná: při změně teploty o 10 °C se změní reakční rychlost několikrát (platí totiž $E^* \gg \boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T$ neboli $E^*_{\mathrm{m}} \gg \boldsymbol{R}T$), ale $A(T)$ se změní jen o několik procent. Dostali jsme tedy v podstatě Arrheniův vztah (12.16). Přesnější výpočty zahrnující necentrální srážky, rotaci molekul, vibrace atd. (nejlépe počítané kvantově) vedou k poněkud odlišnému předexponenciálnímu faktoru (zpravidla menšímu, tj. reakce se nerealizuje při každé srážce), hlavní exponenciální člen však zůstává nezměněn.

Obr. 13.14: Molekulární simulace „dvourozměrného argonu“.



13.5 *Molekulární modelování a simulace*

Součástí statistické termodynamiky a kinetické teorie jsou i metody **molekulárních simulací**. Jsou dvě hlavní metody: metoda **molekulární dynamiky** a metoda **Monte Carlo**. V metodě molekulární dynamiky vyjdeme ze sil (ty jsou gradientem potenciální energie E_{pot}) a integrujeme numericky pohybové rovnice. Dostaneme tzv. trajektorii, tedy vývoj konfigurace v čase. To je asi nejblíže významu slova „simulace“ – můžeme na obrazovce počítače sledovat (mnohokrát zpomalený a zvětšený) „skutečný“ pohyb molekul. Dnešní (2016) počítače dovolují simulovat pohyb tisíců až milionů atomů po dobu až mikrosekundy. Druhou metodou je Monte Carlo používající náhodná čísla na provádění pohybů molekul takovým způsobem, abychom dostali v průměru stejné konfigurace (dané Boltmannovým rozdělením) jako předtím.

Výsledky simulací dvourozměrného systému interagujícího potenciálem Lennard-Jonesova typu jsou na obrázku 13.14. Je-li teplota tak vysoká, že překoná přitažlivé síly, a tlak tak nízký, že dovolí molekulám se rozletět po prostoru, je látka v plynném stavu. V reálném plynu se občas dvě molekuly srazí či (za nižších teplot) zachytí ve formě dimeru, viz obr. 13.14 vlevo. Za nižších teplot převládnou přitažlivé síly a látka je v kapalném stavu, kde (za nevysokých tlaků) jsou nejbližší molekuly přibližně ve vzdálenosti minima potenciálu. Dostatečně velká teplota čili kinetická energie molekul však způsobuje chaotické chování molekul v kapalném stavu. Při

ještě nižší teplotě se molekuly uspořádají pravidelně – látka zkrystalizuje[18].

V simulacích provádíme něco metodologicky velmi podobného reálnému experimentu. Do simulační buňky vložíme modelové molekuly, zahříváme, chladíme, snižujeme a zvyšujeme tlak, necháme ustavit rovnováhy (např.) kapalina–pára apod. Proto se těmto metodám někdy říká **pseudoexperimenty**.

Metodami molekulárního modelování a simulací můžeme získat mnoho výsledků:

- Porovnání výsledků pseudoexperimentu s reálným experimentem dovoluje ověřit přesnost mikroskopického modelu, tedy např. kvantových metod, na jejichž základě byl model vytvořen.
- Dovolují „přímý“ pohled na mikrosvět nedostupný ani experimentu ani lidské zkušenosti.
- Představují alternativu k reálnému experimentu. Např. experimenty za vysokých tlaků (nitro Země), při výbuchu, v extrémních polích jsou drahé a simulace mohou nabídnout levnější alternativu.
- Jestliže nějaká statisticko-mechanická teorie (např. Debyeova-Hückelova) nefunguje, nevíme, zda problém je v teorii (je představa iontové atmosféry správná?) nebo v tom, že máme špatný mikroskopický popis (je ion cesia skutečně velký 0,4 nm?). Simulace na přesně definovaném systému (ionty velké přesně 0,4 nm) může tuto otázku rozhodnout.

[18] Výjimkou je např. helium.

Tabulka 13.2: Hodnoty příspěvků k molárnímu objemu při normální teplotě varu

skupina	$V_m/\mathrm{cm}^3\,\mathrm{mol}^{-1}$	skupina	$V_m/\mathrm{cm}^3\,\mathrm{mol}^{-1}$
C	14,8	O=	7,4
H	3,7	O (methylester)	9,1
Cl	22,2	O (vyšší estery)	11,0
Br	27,8	O (kyseliny)	12,0
I	37,0	-O- (methylether)	9,9
N	15,6	-O- (vyšší ethery)	11,0
N (primární aminy)	10,5	S	25,6
N (sekundární aminy)	12,0	šestičlenný aromatický kruh	$-15,0$

13.6 *Příspěvkové metody*

Často potřebujeme alespoň přibližně odhadnout fyzikálně-chemické vlastnosti neznámé látky a nemáme k dispozici data nebo tato nebyla naměřena. Můžeme se pokusit odhadnout z vlastností příbuzných látek. Systematickým postupem jsou tzv. příspěvkové metody (group contribution methods), které tabelují příspěvky od různých atomů, skupin či strukturních prvků. Daná veličina pro neznámou molekulu se vypočte jako součet příspěvků.

Triviálním příkladem je stanovení molární hmotnosti jako součtu atomových hmotností. Jednoduchým typickým příkladem je stanovení molárního objemu kapalin. Každé skupině, viz tab 13.2, je přiřazen objem (vyjádřený na mol). Molární objem získáme sečtením.

Ne všechny veličiny lze jednoduše sčítat. Např. index lomu nelze získat jako součet příspěvků. Ukazuje se však, že tzv. refrakce (13.80) je takovou aditivní veličinou. Po vhodných transformacích je možné příspěvkovou metodu stanovovat celou škálu veličin od parametrů stavových rovnic po povrchové napětí.

13.7 *Elektrické síly*

V tomto oddíle se budeme zabývat systémy, v nichž jsou podstatné elektrické síly mezi molekulami.

13.7.1 *Dielektrika*

Dielektrika jsou látky, které nevedou elektrický proud (nebo jej vedou jen málo, jako např. voda). Při vložení do elektrického pole však se v nich indukují náboje – polarizují se.

Odezvu dielektrika na vnější elektrostatické pole vyjadřuje permitivita. Hraje významnou roli zejména v roztocích – velká permitivita rozpouštědla zmenšuje efektivně iontové intramolekulární síly a vede tak k disociaci molekul. Permitivita ε je konstantou úměrnosti mezi intenzitou elektrického pole $\vec{E}$ a indukcí $\vec{D}$,

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \tag{13.75}$$

Poměr $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$, kde $\varepsilon_0 = 8{,}8541878 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{F\,m^{-1}}$ je permitivita vakua, se nazývá relativní perimitivita (nebo dielektrická konstanta). Pro indukci platí

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \tag{13.76}$$

kde $\vec{P}$ je vektor elektrické polarizace. Ten je roven objemové hustotě indukovaných dipólových momentů (permanentní momenty zde nebudeme uvažovat),

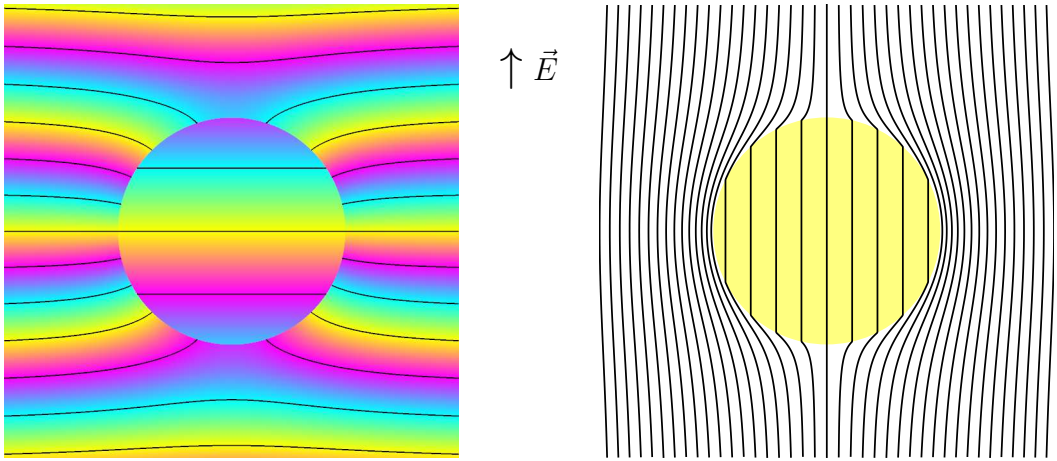
$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$$

V jednoduchých případech aproximujeme molekulu koulí. Předpokládejme proto, že máme kouli o poloměru R ve vakuu (viz obr. 13.15). Pole, jehož intenzita v nekonečnu (daleko od dutiny) je $\vec{E}$, je uvnitř koule zeslabeno. Lze ukázat, že pole v dutině je homogenní a jeho intenzita je

$$\vec{E}_{\mathrm{in}} = \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon} \vec{E} = \frac{3}{2 + \varepsilon_{\mathrm{r}}} \vec{E}$$

Pole vně koule je stejné, jako kdyby uvnitř koule byl umístěn dipól. Jeho velikost snadno spočteme

$$\vec{\mu} = \frac{4}{3}\pi R^3 \vec{P} = (\varepsilon - \varepsilon_0)\vec{E}_{\mathrm{in}} = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon} 3\varepsilon_0 \vec{E} \tag{13.77}$$



Obr. 13.15: Dielektrická koule ($\varepsilon_\mathrm{r} = 3$) ve vakuu. **Vlevo:** „vrstevnice“ stejného potenciálu, **vpravo:** elektrické siločáry

13.7.1.1 *Nepolární molekuly v elektrickém poli*

V oddíle 13.1.2.3 jsme se zabývali odezvou molekuly na elektrické pole. Nyní definujeme příslušné makroskopické veličiny. Veličina

$$P_m = \frac{N_\mathrm{A}\alpha}{3\varepsilon_0} \tag{13.78}$$

se nazývá *molární polarizovatelnost* a měří se v $\mathrm{m}^3\,\mathrm{mol}^{-1}$. Vyjadřuje v molárních jednotkách totéž, co polarizovatelnost α, totiž odezvu *jedné izolované* molekuly na elektrické pole. Permitivita naopak vyjadřuje odezvu látky jako makroskopického kontinua. Najít vztah mezi těmito veličinami je úkolem molekulární teorie.

Na první pohled se zdá, že tento úkol je velmi jednoduchý. Z rovnice (13.9) známe velikost indukovaného dipólu. V objemové jednotce je $\mathcal{N}$ molekul. Polarizace je tedy $\vec{P} = \mathcal{N}\alpha\vec{\mathcal{E}}$, což se má rovnat podle (13.76) $\vec{P} = \vec{D} - \varepsilon_0\vec{E}$. Po dosazení definice (13.78) dostaneme

$$P_\mathrm{m} = \frac{\varepsilon_\mathrm{r} - 1}{3} V_\mathrm{m}$$

Tento vztah však platí pouze pro látky s permitivitou blízkou 1, tj. pro řídké plyny. Důvodem selhání postupu pro kapaliny je to, že elektrické pole skutečně působící na molekulu se nerovná vnějšímu poli $\vec{E}$, ale je modifikováno jak ostatními molekulami, tak odezvou ostatních molekul na polarizaci vybrané molekuly. Aproximativní rovnice, kterou za chvíli odvodíme, je založena na následujících předpokladech:

1. molekuly jsou kulového tvaru o poloměru R,
2. všechny molekuly okolo této vybrané molekuly jsou brány jako dielektrické kontinuum o permitivitě ε.

Protože je jedno, jestli indukovaný dipól je umístěn ve středu molekuly nebo je „rovnoměrně rozptýlen“ v kulové molekule (odezva je stejná), budeme ekvivalentně předpokládat, že molekula je dielektrická koule. Z rov. (13.77) okamžitě dostaneme porovnáním s (13.9) polarizovatelnost takové koule

$$\alpha = 4\pi R^3 \varepsilon_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0}$$

kde $4\pi R^3$ je objem molekuly. Ten zároveň aproximujeme objemem připadajícím na jednu molekulu, $V_\mathrm{m}/\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$. Z toho plyne přesnější vztah zvaný **Mossottiho rovnice** nebo též **Clausiova--Mossottiho rovnice**

$$P_\mathrm{m} = \frac{\varepsilon_\mathrm{r} - 1}{\varepsilon_\mathrm{r} + 2} V_\mathrm{m} \tag{13.79}$$

Relativní permitivita souvisí s indexem lomu n obecně vztahem $\mu_r \varepsilon_\mathrm{r} = n^2$, kde relativní permeabilita μ_r je pro průhledné látky téměř 1, takže $\varepsilon_\mathrm{r} = n^2$. V elektromagnetickém poli o dostatečně nízké frekvenci (daleká infračervená oblast) polarizuje střídavé elektrické pole jak elektronový oblak (elektronová polarizace) tak deformuje molekulu (atomová polarizace), takže (13.79) přejde na

$$P_\mathrm{m} = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} V_\mathrm{m}$$

kde jsme k indexu lomu přidali index 0, abychom zdůraznili, že se jedná o index lomu v limitě nulové frekvence. V optickém oboru však těžká jádra atomů nestačí sledovat změny pole, a proto pravá strana této rovnice je menší než P_m a odpovídá v podstatě pouze polarizaci elektronového obalu. Nazýváme ji **molární refrakce**:

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m \,. \tag{13.80}$$

Rozdíl je *atomová molární polarizovatelnost*,

$$P_{m,\mathrm{at}} = P_m - R_m \,, \tag{13.81}$$

která obvykle činí 5%–10% molární polarizovatelnosti. Je způsobena deformací celé molekuly.

Molární refrakce je aditivní veličinou, lze ji získat jako součet příspěvků jednotlivých atomů či skupin podobně jako molární objem (viz 13.6).

13.7.1.2 *Polární molekuly v elektrickém poli*

Má-li molekula permanentní dipólový moment μ, závisí její energie v elektrickém poli na její orientaci. Platí

$$E_{\mathrm{dip}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

Budeme uvažovat tekutiny a tak malá pole, že energie E_{dip} je malá ve srovnání s energií tepelného pohybu, tepelný pohyb tedy orientaci stále narušuje. Výsledkem je jisté malé průměrné stočení ve směru pole. Z Boltzmannova vztahu dostaneme pravděpodobnost (přesněji řečeno, nenormalizovanou hustotu pravděpodobnosti), že vektor μ má orientaci danou jednotkovým vektorem $\vec{\nu}$

$$\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{dip}}}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right) = \exp\left(\frac{\mu\vec{\nu}\cdot\vec{E}}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right) \approx 1 + \frac{\mu\vec{\nu}\cdot\vec{E}}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}$$

kde jsme ve shodě s předpokladem položili $\mu E \ll \boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T$. Průměrná hodnota takto indukovaného dipólového momentu je

$$\vec{\mu}_{\mathrm{or}} = \frac{\int \mu\vec{\nu}\exp\left(\frac{\mu\vec{\nu}\cdot\vec{E}}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\mathrm{d}\Omega}{\int \exp\left(\frac{\mu\vec{\nu}\cdot\vec{E}}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\mathrm{d}\Omega} \approx \frac{\int \mu\vec{\nu}\left(1+\frac{\mu\vec{\nu}\cdot\vec{E}}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\mathrm{d}\Omega}{\int \left(1+\frac{\mu\vec{\nu}\cdot\vec{E}}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\mathrm{d}\Omega}$$

kde se integruje přes úhlové proměnné (povrch koule $|\vec{\nu}| = 1$). Použijeme sférické souřadnice θ (úhel mezi $\vec{\nu}$ a $\vec{E}$) a ϕ. Pak $\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}\phi\sin\theta\mathrm{d}\theta$ a průmět $\vec{\mu}_{\mathrm{or}}$ do směru $\vec{E}$ je

$$\mu_{\mathrm{or}} = \frac{\int_0^\pi \mu\cos\theta\left(1+\frac{\mu E\cos\theta}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta}{\int_0^\pi \left(1+\frac{\mu E\cos\theta}{\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta} = \frac{\mu^2 E}{3\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T} = \alpha_{\mathrm{or}}E$$

kde $\alpha_{\mathrm{or}} = \mu^2/(3\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T)$ je orientační polarizovatelnost. Příslušná molární orientační polarizovatelnost je

$$P_{\mathrm{m,or}} = \frac{\boldsymbol{N}_{\mathbf{A}}\mu^2}{9\varepsilon_0\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}$$

Tato rovnice (případně rovnice pro α_{or}) se nazývá **Debyeův vztah**. Celková polarizovatelnost je součtem obou polarizovatelností, v rovnici (13.78) tedy nahradíme α součtem $\alpha + \alpha_{\mathrm{or}}$. Pro molární polarizovatelnost pak máme

$$P_{\mathrm{m}} = \frac{\boldsymbol{N}_{\mathbf{A}}}{3\varepsilon_0}\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T}\right)$$

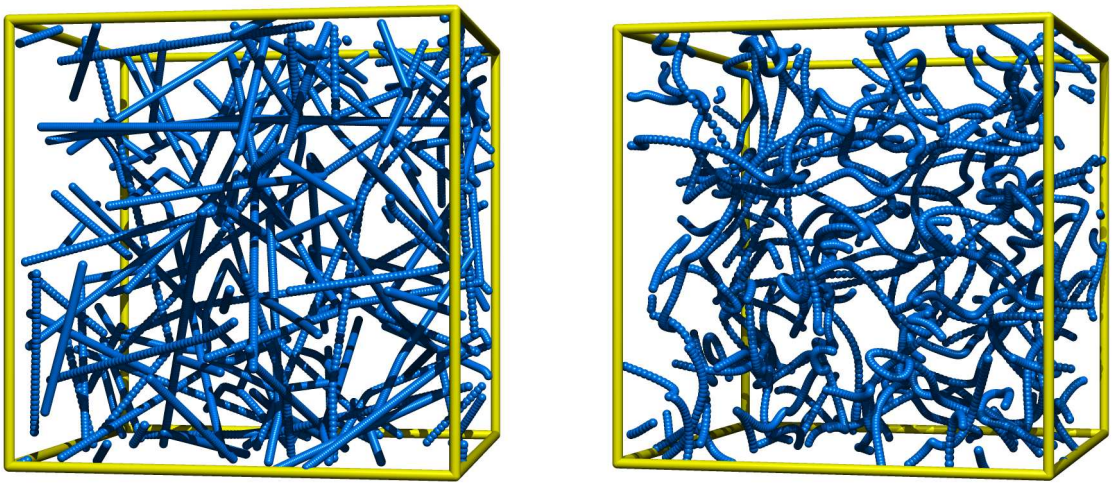
13.7.2 *Debyeova-Hückelova teorie*

V odd. 7.7.3 jsme se zabývali roztoky elektrolytů. Viděli jsme, že nejjednodušší předpoklady ideálního chování nestačí k dostatečně přesným výpočtům a uvedli jsme (bez důkazu) Debyeův-Hückelův zákon, rov. (5.95)–(5.100), který dává podstatně lepší výsledky. V tomto oddíle odvodíme Debyeův-Hückelův zákon na základě molekulárních představ. Veličinou, která nás zajímá, je chemický potenciál (nebo aktivita či aktivitní koeficient) iontu. Z něj pak lze spočítat Gibbsovu energii směsi a další veličiny.

Viriálová stavová rovnice i kinetická teorie plynů shodně předpokládaly, že jsou-li částice dostatečně daleko od sebe, lze jejich působení zanedbat. To však neplatí pro systémy nabitých částic. Zde energie ubývá se vzdáleností jako $1/r$, a proto výraz (13.40) pro druhý viriálový koeficient diverguje. Atomy v plynu místo toho, aby se pohybovaly po přímkách a občas se srazily, se pohybují i v řídkém plazmatu po složitých trajektoriích (pár nabitých částic po kuželosečkách podobně jako tělesa okolo Slunce), viz obr. 13.16. Příčinou je pomalé ubývání sil se vzdáleností. Musíme proto uvažovat jinak. Vzhledem k důležitosti pro chemii se budeme zabývat roztoky elektrolytů a ne plazmatem, i když postup je obdobný.

Shrňme nejprve předpoklady, které v průběhu výkladu upřesníme:

1. Rozpouštědlo se pokládá za homogenní dielektrické kontinuum o permitivitě ε.
2. V roztoku může být několik druhů iontů o různých koncentracích a nábojích, ale všechny aproximujeme nabitou kuličkou o stejném průměru σ.
3. Rozložení iontů v okolí vybraného iontu lze popsat pravděpodobností závislou pouze na elektrickém potenciálu v daném místě (tzv. iontová atmosféra). Tento potenciál zá-



Obr. 13.16: Proč je složitější počítat s ionty než s elektroneutrálními molekulami. **Vlevo:** v plynu o teplotě 300 K se částice pohybují po přímkách a jen občas se srazí. **Vpravo:** v plazmatu o teplotě 10 000 K se ionty pohybují po křivkách. (Obrázek ukazuje trajektorie částic v heliu o hustotě 30 g dm^{-3}. Velikost periodické krychličky je 1,9 nm, „kuličky“ jsou z důvodů zobrazení mnohem menší než atomy helia.)

visí na zprůměrovaném působení okolních iontů, nikoliv však na jejich přímé vzájemné interakci[19].

4. Roztok je natolik zředěný, že elektrostatická energie páru iontů nacházejících se v průměrné vzdálenosti je mnohem menší než $\boldsymbol{k}_{\mathbf{B}}T$.

Uvažujme směs k iontů o číselných hustotách $\mathcal{N}_i$ a nábojových číslech z_i v dielektrickém kontinuu o dielektrické konstantě ε. Vyberme si částici číslo 1 a předpokládejme nejprve, že není elektricky nabitá ($z_1 = 0$). Průměrná nábojová hustota ρ, tj. elektrický náboj v jednotce objemu, v jejím okolí je dána součtem přes všechny druhy iontů

$$\rho = \sum_i \mathcal{N}_i z_i \boldsymbol{e} \tag{13.82}$$

[19] Tento typ průměrování se nazývá „aproximace středního pole“ (*mean-field*) Lze jej vyjádřit také tak, že zanedbáváme korelace mezi trojicemi iontů (3 = 1 centrální ion + 2 v okolí).

„Okolí“ je jakákoliv oblast prostoru; sčítá se přes všechny ionty v této oblasti. Můžete si představit třeba kouli o poloměru r okolo iontu 1 nebo interval vzdáleností $\langle r, r + \mathrm{d}r\rangle$. Protože předpokládáme, že číselné hustoty $\mathcal{N}_i$ jsou konstanty (tj. ionty se kolem vybrané částice 1 pohybují nezávisle – nekorelovaně), plyne z toho, že $\rho = 0$, protože systém jako celek je elektroneutrální. Zapojme nyní na částici 1 náboj $z_1\boldsymbol{e}$ ($z_1 \neq 0$). Ion i získá energii $E(r) = z_i\boldsymbol{e}\phi(r)$, kde $\phi(r)$ je elektrostatický potenciál ve vzdálenosti r od iontu 1 (ve shodě s předpokladem 3 je rozložení sféricky symetrické). Pravděpodobnost výskytu iontu i v okolí se změní v poměru Boltzmannova faktoru, tedy

$$\exp\left(-\frac{E(r)}{\boldsymbol{k}_\mathrm{B}T}\right) = \exp\left(-\frac{z_i\boldsymbol{e}\phi(r)}{\boldsymbol{k}_\mathrm{B}T}\right) \tag{13.83}$$

krát. Nábojová hustota již není nulová, ale je funkcí vzdálenosti od iontu 1, $\rho = \rho(r)$; např. je-li $z_1 < 0$, pak v okolí bude přebytek kladného náboje, $\rho(r) > 0$. Protože velikost všech iontů je σ, nejmenší vzdálenost mezi ionty je σ, a tedy $\rho(r) = 0$ pro $r < \sigma$. Po dosazení (13.83) do (13.82) dostaname hustotu náboje

$$\rho(r) = \sum_i \mathcal{N}_i z_i \boldsymbol{e} \exp\left(-\frac{z_i\boldsymbol{e}\phi(r)}{\boldsymbol{k}_\mathrm{B}T}\right) \tag{13.84}$$

Tato rovnice svazuje dvě neznámé funkce – $\rho(r)$ a $\phi(r)$. Abychom mohli tuto rovnici řešit, musíme mít vztah mezi hustotou náboje ρ a potenciálem ϕ. K tomu použijeme předpoklady 1 a 3. (Uvědomte si, že potenciál ϕ závisí nejen na náboji centrálního iontu, ale i na hustotě náboje ρ.) Z fyziky si možná pamatujete, že tento vztah je dán Poissonovou rovnicí

$$\Delta\phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{13.85}$$

kde Δ je Laplaceův operátor, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Pro sféricky symetrické funkce platí $\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}r^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}$, a proto (13.85) přejde na tzv. Poissonovou-Boltzmannovu rovnici

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\right) = -\frac{\rho}{\varepsilon} = -\frac{1}{\varepsilon}\sum_i \mathcal{N}_i z_i \boldsymbol{e} \exp\left(-\frac{z_i\boldsymbol{e}\phi(r)}{\boldsymbol{k}_\mathrm{B}T}\right) \tag{13.86}$$

kde jsme dosadili za ρ z rov. (13.84). Dostali jsme diferenciální rovnici druhého řádu pro neznámý potenciál ϕ.

Pokud vám Laplaceův operátor nesedí, nezoufejte a zalovte v paměti – třeba si vzpomenete na větu, že „intenzita elektrického[20] pole nabité koule je stejná jako téhož náboje ve středu koule“. Toto lze snadno rozšířit na tvrzení „intenzita elektrického pole jakéhokoli sféricky symetrického rozložení nábojů ve vzdálenosti r od středu symetrie je stejná, jako kdyby všechen náboj v kouli o poloměru r byl umístěn ve středu koule“. Náboj $Q(r)$ nacházející se do vzdálenosti r je

$$Q(r) = z_1\boldsymbol{e} + \int_\sigma^r \rho(r')4\pi r'^2 \mathrm{d}r' \tag{13.87}$$

Intenzita pole ve vzdálenosti r je rovna jednak gradientu (derivaci) potenciálu, $-\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}$, jednak je dána Coulombovým zákonem jako $\frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{Q}{r^2}$, tedy

$$-\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon r^2}\left[z_1\boldsymbol{e} + \int_\sigma^r \rho(r')4\pi r'^2 \mathrm{d}r'\right]$$

po zderivování (člen $z_1\boldsymbol{e}$ dá nulu a integrál dá integrand) dostaneme opět (13.86).

Rovnici (13.86) nelze analyticky řešit. Zavedeme zde proto další aproximaci a exponenciálu rozvineme v Taylorovu řadu do lineárního členu,

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\right) = -\frac{1}{\varepsilon}\sum_i \mathcal{N}_i z_i \boldsymbol{e}\left(1 - \frac{z_i\boldsymbol{e}\phi(r)}{\boldsymbol{k}_\mathrm{B}T}\right) = \frac{1}{\varepsilon}\sum_i \frac{\mathcal{N}_i z_i^2 \boldsymbol{e}^2\phi(r)}{\boldsymbol{k}_\mathrm{B}T} \tag{13.88}$$

kde jsme použili podmínku elektroneutrality ($\sum_i \mathcal{N}_i z_i \boldsymbol{e} = 0$).

Aby tato aproximace platila, potřebujeme, aby $z_i\boldsymbol{e}\phi/(\boldsymbol{k}_\mathrm{B}T) \ll 1$. Bohužel ani pro univalentní ionty ($z = 1$), kdy je interakce nejmenší, tento vztah neplatí, jsou-li ionty blízko u sebe: pro nejmenší vzdálenost $\sigma = 0{,}3\,\mathrm{nm}$ vychází $\boldsymbol{e}\phi/(\boldsymbol{k}_\mathrm{B}T) = 2{,}3$. V dostatečně zředěných roztocích je ale takovéto blízké setkání iontů nepravděpodobné (což je dobře, protože blízko kontaktu přestává platit i předpoklad č. 1). Podstatné je, zda $z_i\boldsymbol{e}\phi/(\boldsymbol{k}_\mathrm{B}T) \ll 1$ v oblasti typických vzdáleností iontů (předpoklad č. 4). K problému se vrátíme, až budeme vědět, co to je „typická vzdálenost dvojice iontů“.

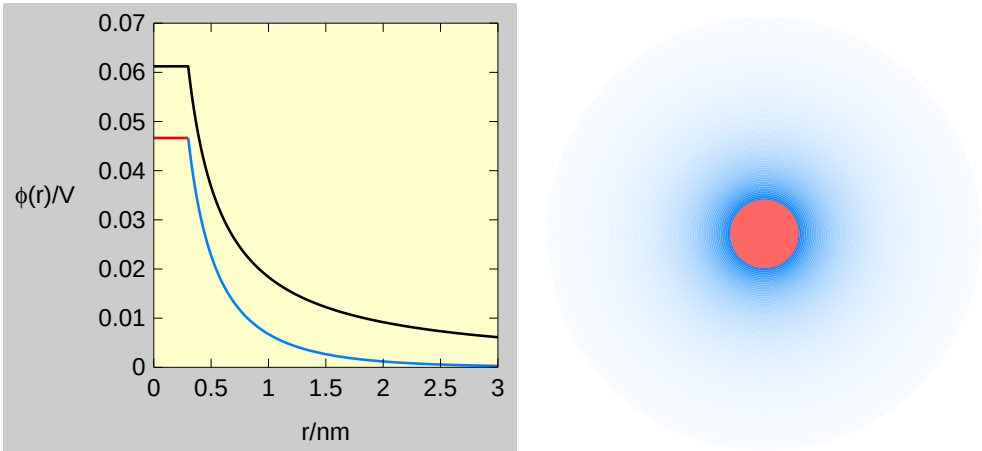
Tuto rovnici lze snadno řešit substitucí $\phi(r) = y(r)/r$. Vyjde rovnice

$$y'' = \frac{y}{\lambda^2}$$

kde

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{\sum_i \mathcal{N}_i z_i^2 \boldsymbol{e}^2}} \tag{13.89}$$

[20] a také gravitačního



Obr. 13.17: Debyeovo stínění pro vodný roztok NaCl modelovaný tuhými kuličkami o průměru 0,3 nm v dielektrickém kontinuu o $\varepsilon_\mathrm{r} = 78{,}4$. Na vodorovné ose je vzdálenost od kationtu, na svislé potenciál. Horní (černá) křivka: bez stínění (nekonečné zředění), spodní křivka: v roztoku o koncentraci $0{,}1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ ($\lambda = 0{,}96\,\mathrm{nm}$). Odpovídající hustota náboje je vpravo

je tzv. **Debyeova délka**. Rovnice má obecné řešení

$$y = r\phi = A_1 \exp(-r/\lambda) + A_2 \exp(r/\lambda)$$

kde A_i jsou konstanty. Protože má platit $\phi(\infty) = 0$ (v nekonečné vzdálenosti je potenciál nulový), je $A_2 = 0$. Řešení

$$\phi = A_1 \frac{\exp(-r/\lambda)}{r} \qquad \text{resp.} \qquad \rho = -\frac{\varepsilon}{\lambda^2} A_1 \frac{\exp(-r/\lambda)}{r} \tag{13.90}$$

znamená, že efektivní interakce mezi náboji ubývá podstatně rychleji než coulombovské $1/r$, náboj $z_1\boldsymbol{e}$ je totiž *stíněn* iontovou atmosférou, jejíž typický poloměr je λ; toto je „typická vzdálenost iontů“, o které jsme se zmínili výše (viz obr. 13.17).

Efektivní náboj měřený ve vzdálenosti r od iontu je dán rovnicí (13.87). V nekonečnu je náboj úplně odstíněn, čili $Q(\infty) = 0$, což můžeme použít ke stanovení integrační konstanty A_1. Po menším cvičení v integrování (zkuste vyčíslit $\int_\sigma^\infty \mathrm{e}^{-r/\lambda}\mathrm{d}r$ a derivovat podle parametru λ)

vyjde

$$A_1 = \frac{z_1 \boldsymbol{e}\, \mathrm{e}^{\sigma/\lambda}}{4\pi\varepsilon(1+\sigma/\lambda)} \tag{13.91}$$

Posledním krokem je výpočet aktivitního koeficientu. Ten vyjadřuje rozdíl mezi iontem v daném stavu a iontem v roztoku o stejné koncentraci, ale v extrapolovaném stavu nekonečného zředění (ozn. $^\infty$, viz odd. 5.4.3), jinými slovy iontem ponořeným v čistém dielektriku,

$$\gamma_i = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^\infty}{\boldsymbol{k}_\mathbf{B} T}\right) \tag{13.92}$$

Pracujeme s veličinami vztaženými na jednu molekulu, a proto máme ve vzorci $\boldsymbol{k}_\mathbf{B}T$ a ne $\boldsymbol{R}T$. Rozdíl chemických potenciálů je roven *vratné práci* potřebné k přemístění iontu ze stavu $^\infty$ na daný stav (toto užitečné tvrzení vyplývá z rov. (4.24)). Místo přemístění ion vybijeme (v čistém dielektriku) a znovu nabijeme na stejný náboj (v roztoku ostatních iontů). Práce potřebná ke změně náboje o $\mathrm{d}Q$ (tj. jeho přenesení z nekonečna, kde je nulový potenciál, na potenciál $\phi(\sigma)$, který je na povrchu iontu 1) je $\phi \mathrm{d}Q$; uvědomte si, že potenciál ϕ závisí na náboji iontu. Celkem

$$W_\mathrm{el} = \mu_i - \mu_i^\infty = -\int_{z_1\boldsymbol{e}}^{0} \phi_\mathrm{id}(\sigma)\mathrm{d}Q - \int_0^{z_1\boldsymbol{e}} \phi(\sigma)\mathrm{d}Q \tag{13.93}$$

kde $\phi_\mathrm{id} = Q/(4\pi\varepsilon\sigma)$ je potenciál na povrchu iontu v čistém dielektriku a $\phi(\sigma)$ za přítomnosti iontové atmosféry, ten vezmeme z rovnic (13.90) a (13.91) po dosazení $r = \sigma$ a místo $z_1\boldsymbol{e}$ použijeme „částečný“ náboj Q. Po dosazení dostaneme

$$W_\mathrm{el} = \int_0^{z_1\boldsymbol{e}} \frac{Q}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{\mathrm{e}^{\sigma/\lambda}}{1+\sigma/\lambda}\frac{\mathrm{e}^{-\sigma/\lambda}}{\sigma} - \frac{1}{\sigma}\right)\mathrm{d}Q = -\frac{z_1^2\boldsymbol{e}^2}{8\pi\varepsilon\lambda}\frac{1}{1+\sigma/\lambda} \tag{13.94}$$

Zbývá přejít k obvyklým makroskopickým jednotkám. Číselná hustota je rovna

$$\mathcal{N}_i = \frac{N_i}{V} = \frac{\boldsymbol{N}_\mathbf{A} n_i}{V} = \boldsymbol{N}_\mathbf{A} c_i$$

Po dosazení $\boldsymbol{k}_\mathbf{B} = \boldsymbol{R}/\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$ do (13.89) máme

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \boldsymbol{R} T}{2\boldsymbol{F}^2}}\,\frac{1}{\sqrt{I_c}}$$

kde I_c je iontová síla (5.96). Po zkompletování rovnic (13.92), (13.93) a (13.94) dostaneme

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}} \tag{13.95}$$

kde A je dáno vztahem (5.97) a

$$a = \sqrt{\frac{2\boldsymbol{F}^2}{\varepsilon \boldsymbol{R} T}}\,\sigma$$

Typická velikost iontů je okolo $\sigma = 0{,}3\,\mathrm{nm}$. Pro tuto hodnotu vychází $a \doteq 1\ \mathrm{dm}^{3/2}\,\mathrm{mol}^{-1/2}$. Naopak v aproximaci bodových iontů ($\sigma = 0$) je $a = 0$ a (13.95) přejde v limitní zákon

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I_c} \tag{13.96}$$

Zbývá rozebrat přesnost vzorců a platnost předpokladu č. 4. Debyeova délka pro roztok uni-univalentního elektrolytu ve vodě o koncentraci $0{,}1\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$ je asi jeden nanometr. To je několikrát větší než je velikost iontu. Předpoklady 1 až 4 platí, ale jen „tak tak“. Při zvyšování náboje a/nebo koncentrace se Debyeova délka snižuje na velikost iontu a teorie přestává platit; při těchto podmínkách jsou molekuly solvatované vody velmi silně vázány, dochází k asociaci iontů a podobně. Naopak ve zředěnějších roztocích platí vztahy přesněji.

Přesnější vzorec (13.95), který je pro zředěné roztoky jen malou modifikací limitního vztahu (13.96), však již k odvození potřebuje oblast, kdy jsou ionty blízko od sebe a předpoklady 1 a 4 již neplatí nebo jen velmi nepřesně. Srovnání s experimentem nicméně ukazuje, že (13.95) dává o něco lepší výsledky než limitní vztah (13.96).

Seznam symbolů a zkratek

Latinka

a	aktivita; konstanta stavové rovnice
A	plocha; konstanta Debyeova-Hückelova zákona
$\mathcal{A}$	plocha
$a, A, b, B, \ldots$	konstanty
b	konstanta stavové rovnice
B	druhý viriální koeficient
c	(látková) koncentrace
C	tepelná kapacita; počet vazných podmínek; třetí viriální koeficient
d	diferenciál; totální (úplný) diferenciál
đ	neúplný diferenciál
D	difuzní koeficient
$\vec{D}$	elektrická indukce
e	Eulerovo číslo (základ přirozených logaritmů), $\mathrm{e} = 2{,}718\,2818\ldots$
$\boldsymbol{e}$	elementární náboj, $\boldsymbol{e} = 1{,}602\,1765 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{C}$
e^-	elektron
E	energie
$\mathcal{E}$	energie (stavu)
$\vec{E}$	intenzita elektrického pole
exp	exponenciála, $\exp(x) = \mathrm{e}^x$

f	počet fází v soustavě; fugacita; síla; distribuční funkce, funkce (obecně); koeficient tření; počet mechanických stupňů volnosti
F	Helmholtzova energie; síla
$\boldsymbol{F}$	Faradayova konstanta, $\boldsymbol{F} = 96\,485{,}341\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$
G	Gibbsova energie
g	tíhové zrychlení
(g)	plynné skupenství
h	Planckova konstanta, $h = 6{,}626069 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$; počet nezávislých složek; výška
H	entalpie
i	označení i-té látky nebo složky směsi; proudová hustota
I	elektrický proud; iontová síla (pomocí molalit)
I_c	iontová síla (pomocí koncentrací)
J	tok
k	počet látek (složek soustavy)
K	rovnovážná konstanta
K_v	rovnovážná konstanta disociace vody
$\boldsymbol{k}_\mathbf{B}$	Boltzmannova konstanta, $\boldsymbol{k}_\mathbf{B} = \boldsymbol{R}/\boldsymbol{N}_\mathbf{A} = 1{,}38065 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$
(l)	kapalné skupenství
L	délka
ln	přirozený logaritmus, $\ln x = \log_\mathrm{e} x$
log	dekadický logaritmus, $\log x = \log_{10} x$
m	hmotnost
$\underline{m}$	molalita
M	molární hmotnost
n	látkové množství; index lomu
N	počet molekul, $N = n\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$
$\mathcal{N}$	číselná hustota, $\mathcal{N} = N/V$
$\boldsymbol{N}_\mathbf{A}$	Avogadrova konstanta, $\boldsymbol{N}_\mathbf{A} = 6{,}022\,142 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$
p	tlak
P	polarizace; hybnost

q	elektrický náboj
Q	teplo vyměněné mezi systémem a okolím
r	vzdálenost (atomů aj.); poloměr
R_m	molární refrakce; elektrický odpor; poloměr
$\boldsymbol{R}$	univerzální plynová konstanta, $\boldsymbol{R} = 8{,}314\,472\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$
(s)	pevné skupenství
S	entropie
t	teplota ve stupních Celsia
T	absolutní teplota
T_B	Boyleova teplota
T_inv	inverzní teplota
U	vnitřní energie
u	pohyblivost iontu
$u(r)$	meziatomový potenciál (energie)
v	počet stupňů volnosti; rychlost (molekuly, iontu)
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; polarizovatelnost molekuly
α_p		koeficient izobarické roztažnosti
α, β		označení modifikací tuhých látek
β	béta	inverzní teplota, $\beta = 1/(\boldsymbol{k}_\mathrm{B}T)$

β_V		koeficient izochorické rozpínavosti
γ	gamma	aktivitní koeficient; povrchové napětí
Γ	velké gamma	povrchový přebytek (na rozhraní)
Δ	velké delta	rozdíl: $\Delta Y = Y_2 - Y_1 = Y(\text{konečný stav}) - Y(\text{počáteční stav})$
ε	psací epsílon	permitivita
η	éta	účinnost; smyková dynamická viskozita; přepětí
κ	kappa	Poissonova konstanta; měrná vodivost (konduktivita)
κ_T		koeficient izotermické stlačitelnosti
λ	lambda	Debyeova délka
Λ	velké lambda	de Broglieova vlnová délka
μ	mý	chemický potenciál; dipólmoment
ν	ný	stechiometrický koeficient; kmitočet
ξ	ksí	rozsah reakce
π	pí	Ludolfovo číslo, $\pi = 3{,}141\,592\,65\ldots$; pravděpodobnost; osmotický tlak
ρ	ró	měrná hustota ($\rho = m/V$)
ϱ	psací ró	měrná hustota ($\rho = m/V$)
ρ_m		hustota látkového množství, $\rho_m = n/V = c$
σ	sigma	kolizní průměr (velikost molekuly); celková mezifázová energie
τ	tau	čas
ϕ	fí	relativní vlhkost; objemový zlomek
φ	psací fí	fugacitní koeficient
ψ	psí	kvantový stav (vlnová funkce)
Ψ	velké psí	kvantový výtěžek reakce

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
$^{(\mathrm{l})}$ kapalné skupenství
$^{[\underline{m}]}$ standardní stav nekonečného zředění vzhledem k ideálnímu roztoku o molalitě $\underline{m}^{\mathrm{st}}$
^{M} směšovací veličina
^{s} nasycená pára
$^{(\mathrm{s})}$ pevné skupenství
st standardní (např. tlak, koncentrace)
$^{[x]}$ standardní stav nekonečného zředění vzhledem k molárnímu zlomku $x^{\mathrm{st}} = 1$
$^{\circ}$ standardní stav čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy a tlaku p^{st}
$^{\bullet}$ standardní stav čistá složka v daném skupenství za teploty a tlaku soustavy
$^{\ominus}$ obecný standardní stav (dosadí se vhodný podle látky a podmínek)
* směs ideálních plynů
* aktivační (energie); aktivovaná molekula
$^{\cdot}$ radikál
$^{\#}$ aktivovaný komplex
$^{\infty}$ nekonečné zředění
^{NO} veličina redukovaná podle Nelsona a Oberta

Dolní indexy

$_{0}$ počáteční (na začátku reakce)
$_{\pm}$ střední veličina (přes kationty a anionty)
$_{\mathrm{B}}$ Boyle (T_{B} = Boyleova teplota)
$_{\mathrm{c}}$ kritický bod
$_{i}$ označení i-té látky nebo složky směsi
$_{\mathrm{inv}}$ inverzní (T_{inv} = inverzní teplota)
$_{\mathrm{JT}}$ Jouleův-Thomsonův (koeficient)
$_{\mathrm{kin}}$ kinetická (energie)
$_{\mathrm{m}}$ molární veličina; ρ_{m} = hustota látkového množství
$_{\mathrm{NBT}}$ normální bod tání

$_{\mathrm{NBV}}$	normální bod varu
$_{p}$	koeficient či parciální derivace za konstantního tlaku
$_{\mathrm{pot}}$	potenciální (energie)
$_{\mathrm{r}}$	redukovaná veličina (dělená kritickou veličinou)
$_{\mathrm{rovn}}$	rovnováha
$_{\mathrm{sp}}$	měrná (specifická) veličina (na jednotku hmotnosti)
$_{T}$	koeficient či parciální derivace za konstantní teploty
$_{\mathrm{tr}}$	trojný bod
$_{\mathrm{v}}$	voda (K_{v} = iontový součin vody)
$_{V}$	koeficient či parciální derivace za konstantního objemu
$_{\sigma}$	podél křivky nasycení (rovnováhy kapalina–pára)
$\Delta_{\mathrm{fáz}}$	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)
$\Delta_{\mathrm{tání}}$	tání (změna veličiny při tání)
$\Delta_{\mathrm{výp}}$	výparný (změna veličiny při vypařování)

Zkratky

BET	Brunauer, Emmet, Teller
BWR	Benedict, Webb, Rubin
KMK	kritická micelární koncentrace
PAL	povrchově aktivní látka
PES	potential energy surface (hyperplocha potenciální energie)

Ostatní symboly

∂	operátor parciální derivace

$\sum$	součet (sumace)
$\prod$	součin (produkt)
$\int$	integrál
$\Longrightarrow$	z toho plyne
$\rightarrow$	chemická reakce
$X \rightarrow 0$	vztah platí přesně pro X limitně se blížící nule
$\leftarrow$	zpětná reakce
$\rightleftarrows$	obousměrná reakce
$\doteq$	přibližně (po zaokrouhlení)
$\approx$	zhruba (aproximace)
$\langle a,\, b\rangle$, $\langle 1; 2\rangle$	uzavřený interval
$\langle X\rangle$	střední hodnota veličiny X
$(a,\, b)$, $(1; 2)$	otevřený interval
$\binom{n}{k}$	binomický koeficient „n nad k“, $\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$
$\in$	je prvkem
$\underline{m}$	molalita
$\overline{Y}$	parciální molární veličina
$\bar{x}$, $\bar{\bar{x}}$	konjugované kapalné fáze
$\vec{x}$	vektor; např. $\vec{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_k)$ nebo $\vec{r} = (x, y, z)$

Galvanické články

$\ominus$	záporná elektroda
$\oplus$	kladná elektroda
$\vert$	fázové rozhraní
$\vdots$	kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka)
$\Vert$	solný můstek
$\vdots\vdots$	polopropustná membrána

Rejstřík

absorpce 467
— světla 521
Adams N. K. 467
adsorpce 467, 599
— fyzikální 472
— iontová 483
—, měření 494
— molekulární 481
— preferenční 482
— relativní 468
— vícevrstvá 477
aerosol 501, 531, 536
— přírodní 536
agregace disperzních částic 528
achát 554
akceptor 362
aktivita 208–209
— ideální plynné složky 209, 317
— povrchová 470
—, přehled 212, 317
— střední elektrolytu 226
— v roztocích elektrolytů 223
— v roztocích neelektrolytů 220
akumulátor 409, 410
— Edisonův 410
— lithium-iontový 410
— lithium-polymerový 410
alotropie 245
Amagat E. H. 51, 82
amfiion 548
ampér 29
analýza
— profilu kapky 492
— termická 286
Andrade E. N. da C. 518
Andrews T. 70, 71
anoda 363, 372
Antoine C. 242
aproximace Bornova-Oppenheimerova 610
Arrhenius S. 431, 513, 518, 568, 595, 627
atmosféra
— (jednotka) 31
— iontová 486, 663
Avogadro A. 28, 42
azeotrop 260
— adsorpční 483
— heterogenní 275–276

Bacon F. T. 411
bar 31

Benedict M. 62
Berthelot M. P. E. 85
bilance
— látková 307, 561
— pro více reakcí 346
— tepelná obecná 123
binár 33, 248–277
binodála 269, 280
Blodgettová K. B. 466
bod
— azeotropický 260
— eutektický 286
— gelace 552
— izoelektrický 547, 548
— kritický 56, 69, 72, 75, 281
— — rozpouštěcí 269
— peritektický 291, 297
— rosný 37, 249, 273–276
— tání 239
— — inkongruentní 297
— — kongruentní 296
— trojný 238, 246
— — vody 29, 238
— varu
— — normální 238
— — směsi 249
— ztekucení 552
Boltzmann L. 625, 626, 632
Born M. 610
botnání 551
Boyle R. 39, 42–43, 63
Broglie L. de 606, 633

Carnot S. 130, 134
cela difuzní 420
Celsius A. 29
centrifuga 507
Chapman S. 650
Clapeyron B. 42, 239
Clausius R. 135, 137, 241, 627, 661
Coulomb Ch. A. de 615
coulometr 366
coulometrie 367
cyklus Carnotův 130–133

čas 29
částice
— fibrilárně disperní 501
— izometrická 501
čerpadlo tepelné 133
číslo převodové 436
— Hittorfovo 439
— pravé 439
článek
— amalgamový 392
— Daniellův 372
— elektrochemický 389
— elektrolytický 364
— galvanický 364
— chemický 389
— koncentrační 391, 393, 395
— Leclanchéův suchý 409
— lithiový 409
— palivový 411–416
— plynový 392
— primární 409
—, roztřídění 389
— sekundární 409

— slitinový 392
— s převodem 391

Dalton J. 50, 82, 603
Daniell J. F. 372
Davies C. V. 230
Davy H. 369
Debye (jednotka dipólového momentu) 616
Debye P. 181, 227, 486, 663
děj 26
— adiabatický 120
— — vratný 108
— endotermický 22
— exotermický 22
— kruhový (cyklický) 27
— nevratný 417
— nevratný (nerovnovážný) 26, 161
— řídící 588
— transportní 417
— vratný (rovnovážný) 26
— vynucený 164
— za konstantní veličiny 27
délka 28
— Debyeova 667
— řetězce kinetická 592
— vlnová de Broglieova 606, 633
depolarizátor 406
deprese kapilární 460
derivace podle parametru 626
destilace 260, 275
— s vodní parou 277
detergence 542
diagram fázový 238, 248–289
— dvousložkového systému
— — kapalina–kapalina 268, 270, 271
— — kapalina–kapalina–pára 275
— — kapalina–pára 250–252, 259, 261
— — kapalina–tuhá fáze 285, 290
— jednosložkového systému 40, 238–239, 246
— síry 246
— třísložkového systému (trojúhelníkový) 278–282
— vody 239
diagram generalizovaný
— fugacitního koeficientu 218
— kompresibilitního faktoru (Nelsonův a Obertův) 77–81
dialýza 510, 516
dielektrikum 659
diferenciál
— neúplný 97
— úplný (totální, exaktní) 97
difrakce 621
difuze 419, 650
— v koloidních soustavách 505
dipól 58, 615
— indukovaný 59, 616
— permanentní 58
disociace 337–342
dispergování 530
disperze
— heterogenní 527
—, klasifikace 501
— koloidní heterogenní 531
disperze lyofobní 528
— příprava 530
disperzita 501

Donnan F. G. 393, 514
donor 362
Dorn F. 488
dráha střední volná 648
Duhem P. 223
dvojlom 524
dvojvrstva elektrická 483, 486
dým 536
dynamika molekulární 656

ebuliometr 243
ebulioskopie 263
Edison T. A. 410
efekt
— asymetrický 427
— Donnanův 514
— elektroforetický 427
— elektrokinetický 487
— Jouleův-Thomsonův 172
— Peltiérův 195
— relaxační 427
— Tyndallův 525
— viskozitní 427
— vysolovací a vsolovací 267
Einstein A. 421, 505
elektroda 363, 370
— amalgámová 382
— aniontová plynová 382
— druhého druhu 384
— chinhydronová 386
— chlorostříbrná 384
— chlorová 382
— iontově selektivní 387
— jodová 384
— kalomelová 375
— kationtová
— — amalgámová 382
— — kovová 380
— — plynná 382
— kyslíková 383
— oxidačně-redukční 385
— prvního druhu 380
— referenční 373
— skleněná 388
— vodíková 373
— — standardní 374
— vratná 380
elektrody, přehled 380
elektroflotace 368
elektroforéza 487
— měření 497
elektrolyt 223, 336, 362
— neideální 353
— silný 336
— slabý 336, 337
— zředěný 353
elektrolýza 365–368
elektroosmóza 488, 499
elevace kapilární 460
emulgátor 534
emulze 501, 531, 532
— přímá (O/V) a obrácená (V/O) 533
energie 31
— aktivační 568, 627, 653
— Gibbsova 139
— —, podmínka rovnováhy 167
— — pro reakce probíhající v článku 399

— — reakční 312–313
— — směšovací 160
— — standardní reakční 315
— — standardní slučovací 322
— —, závislost na p 152
— —, změna při fázovém přechodu 156
— Helmholtzova 139
— — směšovací 160
— —, závislost na V 152
— interakční 617
— — mezimolekulární 57
— mezifázová 447
— — celková 450
— potenciální 609
— povrchová 447
— vnitřní 100
— — standardní reakční 113
— —, závislost na T, V 149
— —, změna při fázovém přechodu 156
— volná *viz* energie Helmholtzova
Enskog D. 650
entalpie 102
— dodatková 194
— molární 102
— pro reakce probíhající v článku 399
— rozpouštěcí diferenciální 305
— standardní
— — reakční 112
— — slučovací 114
— — spalná 115
— sublimační 244
— tání 245
— volná *viz* energie Gibbsova
— výparná 242–243
—, závislost na T, p 151
—, změna při fázovém přechodu 156
entropie 135–137, 180, 632
— absolutní 181, 183
— ideálního plynu 148, 149
— pro reakce probíhající v článku 399
— směšovací 159
— van der Waalsova plynu 148
—, závislost na T, V, p 147–149
—, změna při fázovém přechodu 156
enzym 596
Eötvös L. 449
ergodicita 624
Euler L. 200
eutektikum 286
expanze adiabatická (*viz též* děj adiabatický)
— nevratná 161
— vratná 108
extrakce 278

Fahrenheit D. G. 29
Fajans K. 484
faktor
— kompresibilitní 53
— předexponenciální (frekvenční) 568, 654
faktor Boltzmannův 625
Faraday M. 361, 362, 365
fáze 23, 444
— anodická a katodická 407
fáze konjugované 269
Fick A. E. 420, 651
film
— kapalný a tuhý 465

— LB (Langmuira a Blodgettové) 466
— plynný 464
— povrchový 464
flotace 462
fluidum 71
fluorescein 485
fotochemie 591
fotoiniciace 592
Freundlich H. 456, 475
fugacita 170, 215
funkce
— Mayerova 635
— partiční 632
— rozdělovací pro disperzní systémy 502
— vlnová 607

Galvani L. 369, 416
Gauss K. F. 626
Gay-Lussac J. 42, 44
gel 501, 550–555
— ireverzibilní (neelastický) 552
— reverzibilní (elastický) 550
— tixotropní 553
geometrie molekuly 608
Gibbs J. W. 223, 235, 349, 467, 634
gradient 418
Grove W. R. 411
Guggenheim E. A. 90, 467

Harkins W. D. 463
Hartley G. S. 541
hemolýza 509
Henry W. 265, 266
Hess G. H. 115, 322
Hittorf J. W. 436, 439, 440, 499
hmotnost 28
— molární 29
hodnota střední 625
Hoff J. H. van't 510, 596
hospodárnost 132
Hückel E. 227, 486, 663
hustota 30
— pravděpodobnosti 644
— proudová 407
hydratace iontů 439
hydrofobie 271
hydrochinon 386
hydrolýza membránová 516
hydronium 337
hydrosol 531
hyperplocha potenciální energie 606, 613
hypotéza ergodická 624
hystereze adsorpční 479

Chapman S. 650
chemie kvantová 608
chemisorpce 473
chinhydron 386
chinon 386
chladnička 133

indukce elektrická 659
inert 244, 326
iniciace 592
integrál Gaussův 626
intenzita elektrického pole 659
interakce *viz* energie interakční
inverze fází v emulzi 534

ion obojetný *viz* amfiion
ionex 484
izobara adsorpční 474
izostera adsorpční 474
izoterma
— adsorpční 474
— — BET 477
— — Freundlichova 475
— — Gibbsova 468
— — Langmuirova 475, 601
— koncentrační změny 482
— metastabilní 73
— složená (kompozitní) 482

Jacques W. W. 411
jev *viz* efekt
joule 31
Joule J. P. 172

kalorimetr 157
Kamerlingh-Onnes H. 63
kanálek Gibbsův-Plateauův 535
kapacita
— tepelná 31, 103, 153
— — izobarická 103
— — izochorická 104
— — molární 104
— — vztah mezi C_p a C_V 154
— — závislost na objemu 153
— — závislost na tlaku 154
kapalina
— nasycená 55, 69, 90
— newtonovská 518
— přehřátá 73
kapilára 460
katalýza
— enzymová 596
— heterogenní 599
— homogenní 594
— micelární 544
katalyzátor 575
— nasycený 601
kation oxoniový (hydroniový) 337
katoda 363, 372
Kay W. B. 85
kelvin 29
Kelvin *viz* Thomson W. (lord Kelvin)
kilogram 28
kinetika
— elektrodových dějů 403
— chemická 556–576
Kirchhoff G. R. 118
Kister H. Z. 221
klubko makromolekulární 546
Knudsen M. 244
koagulace 532
koalescence 532, 534
koeficient
— aktivitní 208–212, 258
— — stanovení potenciometrické 397
— — v roztocích elektrolytů 223, 227
— — v roztocích neelektrolytů 220
— difuzní 420
— fugacitní 170, 216
— izobarické roztažnosti 38, 90
— izochorické rozpínavosti 39
— izotermické stlačitelnosti 39, 91

— osmotický 514
— rozestírací Harkinsův 463
— sedimentační 508
— stechiometrický 111, 307
— viriálový 63, 637
koheze 463
Kohrausch F. 430
koion 486
koloid (*viz též* disperze)
— heterogenní 531
— micelární 470
— micelární (asociativní) 539–544
komora Wildonova mlžná 456
komplex
— aktivovaný 568, 588
— enzym–substrát 597
koncentrace 35
— analytická 337
— micelární kritická 539
kondenzace 54
— kapilární 478
— z pravých roztoků 530
konduktivita *viz* vodivost
konoda 281
konstanta
— Avogadrova 28
— Boltzmannova 626
— dielektrická 659
— disociační 320
— — stanovení potenciometrické 402
— ebulioskopická 263
— Faradayova 365
— Henryho 266
— kryoskopická 289, 296
— kyselosti 320, 339
— Michaelisova 597
— nádobky odporová 432
— Planckova 591
— plynová 47
— Poissonova 109
— rovnovážná 314–316
— —, teplotní závislost 322
— —, určení 320
— rychlostní 559, 654
— van der Waalsovy rovnice 61
kontrakce objemová 194
konvence
— Stockholmská 375
— znaménková 22, 96, 99
koordináta reakční 346, 568, 613, 614
korekce na neideální chování 213
koroze 407
koule tuhá 640
kritérium *viz* podmínka
kritérium rovnováhy
— extenzivní 232
— intenzivní 232–235
kroužek Liesegangův 554
kryoskopie 288, 296
krystal ideální 181
křivka
— binodální 269, 280
— bodů tuhnutí 284
— distribuční pro disperzní systémy 503
— chladnutí 286
— liquidu 284, 289

— potenciální energie 609
— rozpustnostní *viz* křivka binodální
— solidu 289
— sublimační 238
kužel Tyndallův 525
kvantum světla 591
kvaternár 33
Kwong J. N. S. 61
kyselina konjugovaná k zásadě 340

Langer C. 411
Langmuir I. 466, 475, 601
Laplace P. S. de 452
látka
— hydrofobní 271
— klíčová 309
— nezávislá 349
— odvozená 349
— povrchově aktivní 470, 539
le Chatelier H. L. 327
lednička 133
Lennard-Jones J. E. 618
Lewis G. N. 179, 217
Liesegang R. E. 554
Lindemann F. A. (lord Cherwell) 589
liquidus 284, 289
Luther G. W. 400
lyofilie 501
lyofobie 501
lyogel 550
lyosféra 480
lyosol 501, 531
—, stabilita 529

Mach E. 603
makromolekula 545
Maxwell J. C. 143, 644
Mayer J. R. 107
McBain J. W. 541
mechanismus
— Lindemannův 589
— Michaelise a Mentenové 596
— reakce 587
membrána polopropustná (semipermeabilní) 372, 393, 509
Mentenová M. L. 596
měření
— adsorpce 494
— elektroforézy 497
— elektroosmózy 499
— povrchového (mezifázového) napětí 489
— povrchového tlaku 496
— rozptylu světla 523
metastabilita 73
metoda
— ebuliometrická 243
— efuzní 244
— Hittorfova 440
— in situ 572
— Knudsenova 244
— minimalizace Gibbsovy energie 360
— Monte Carlo 656
— nestechimetrická výpočtu rovnováhy 359
— Newtonova 65
— odtrhování prstence (du Noüyho) 491
— příspěvková 71, 658
— rozhraní pohyblivého 442

— saturační 244
— stalagmometrická 489
— statická 243
— stechimetrická výpočtu rovnováhy 359
— určení řádu reakce
— — diferenciální 573
— — integrální 572
— — izolační 574
— — poločasů 572
— úseků 203
— variace konstanty 581
metr 28
— normální kubický 30
meziprodukt 588
— Arrheniova typu 595
— van't Hoffova typu 596
micela 470, 539–544
— Hartleyova 541
— McBainova 541
— obrácená 542
migrace iontů 430
Michaelis L. 596
minimalizace Gibbsovy energie 360
mísitelnost
— částečná v tuhé fázi 290
— omezená a neomezená 268
míšení 158
— ideálních plynů 158–161
mlha 536
množství látkové 28
model
— molekuly 604, 618
— tuhých koulí 640
modifikace 245
mol 28
molalita 36
molarita 35
molekula
— aktivovaná 588
— fyzikální 505
— polární 59, 615
— v kvantové chemii 608
molekularita reakce 561
moment dipólový 58, 615
Mond L. 411
monodisperzita 502
Monte Carlo 656
Mossotti O. F. 661
můstek
— solný 371, 396
— Wheatstoneův 432

náboj elementární 615
napětí
— mezifázové 448
— — měření 489
— povrchové 448
— — měření 489
— rozkladné 405
napětí článku
— rovnovážné (elektromotorické) 373
— — standardní 379
— — standardní, stanovení 399
nefelometrie 523
Nelson L. 77
Nernst W. 179, 378
Newton I. 518

Noüy du 491
nula absolutní 179

Obert E. F. 77
objem 30
— dodatkový 194
— měrný 30
— molární 30
— parciální 50
— — molární 51, 199
— redukovaný 78
— specifický 30
— výpočet ze stavové rovnice 65
obrat reakční 112
obrazec Liesegangův 554
Ohm G. S. 425
ochrana
— katodická 408
— protikorozní 408
okolí 22
opalescence 523, 538
operátor Hamiltonův 607
Oppenheimer R. 610
organosol 531
oscilátor harmonický 619
osmóza 509
Ostwald W. 433, 456, 527, 575
oxonium 337

Paneth F. A. 484
pára
— nasycená 55, 70
— přesycená 73, 456
paradox Gibbsův 634
pás vodivostní 362
pascal 31
pasivace 408
paucidisperzita 502
pěna 501, 531, 534
— vlhká a suchá 535
peptizace 532
peritektikum 291, 297
permitivita 659
perpetuum mobile
— druhého druhu 137–138
— prvního druhu 101
PES 613
pH 338–342
—, měření potenciometrické 401
Planck M. 179, 591, 620
plastičnost 519
plazma 362, 664
plazmolýza a plazmoptýza 509
plyn
—, definice (vzhledem ke kritickému bodu) 70
— ideální 42, 640
— permanentní 57
— reálný 52, 213
podíl disperzní 501
podmínka
— rovnováhy
— — Donnanova 515
— — extenzivní 166, 232
— — intenzivní 232–235
— vazná 235
podmínky normální 30, 46
pohyblivost iontu 425

poise 518
Poisson M. D. 108, 109
pokovování 367
polarizace
— elektrod 403
— elektrolytická 403
— chemická 404
— koncentrační 403
— molekuly 59
— orientační 663
polarizovatelnost 616
— molární 660
polarografie 406
pole
— elektrické 659
— silové 619
poločas reakce 560, 567
— druhého řádu 565
— prvního řádu 564
poločlánek 370
polydisperzita 502
polyelektrolyt 514, 547
polymer 545
polymerace emulzní 544
polymorfie 245
porozimetrie rtuťová 461
potenciál
— difuzní (kapalinový) 393
— Donnanův 393
— Dornův 488
— elektrodový 372
— — standardní 375
— chemický 168, 205–212
— — střední elektrolytu 225
— —, závislost na teplotě 169
— Lennard-Jonesův 618
— membránový 393
— mezimolekulový 617
— proudový 488, 499
— redukční standardní 373
— —, stanovení 397
— rozhraní 487
— sedimentační 488, 499
— zeta 487
povrch lyofilní a lyofobní 459
pozinkování 408
ppb 34
ppm 34
práce 22, 95
— adhezní 463
— nevratná 96
— objemová 95
— —, výpočet 97
— proti konstantnímu vnějšímu tlaku 97
— vratná 96
—, znaménková konvence 22, 96
pravděpodobnost 623
— Boltzmannova 625
pravidlo
— Gibbsovo fázové *viz* zákon Gibbsův fázový
— Gibbsovo stechiometrické 349
— Lewisovo-Randallovo 217
— pákové 254
— Panethovo-Fajansovo 484
— směšovací 85
princip

— Clausiův 135
— ekvipartiční 642
— le Chatelierův 327
— předřazené rovnováhy 589
— řídícího děje 588
— Thomsonův 134
— ustáleného stavu 588
— Wegscheiderův 580
procento molární 34
proces stacionární 26
profil reakční 614
proměnná přirozená 141
propagace 592
protiion 486
proud
— elektrický 29, 362, 365
— zbytkový 405
průměr srážkový (kolizní) 58, 647
průřez účinný 647
přebytek
— povrchový 468
přehánění s vodní parou 277
přechod fázový 156, 231–289
— nevratný 163
přeměna peritektická 291
přepětí 406
převod 391, 393
— izotermický 455, 527
přímka spojovací 254, 281
přístroj Hittorfův 440, 499

Q *viz* chinon
QH *viz* hydrochinon

Rackett B. W. 90
radikál 587
Randall M. 179, 217
Rankine W. J. M. 29
Raoult F. M. 256
reakce
— bez plynné fáze 332
— bimolekulární 560
— bočná (paralelní) 578
— druhého řádu 564
— elementární 560
— endotermická 112
— exotermická 112
— fotochemická 591
— jednoduchá 559
—, molekularita 561
— monomolekulární 560
— n-tého řádu 567
— následná 580
— oxidačně redukční 362
— prvního řádu 563
— pseudoprvního řádu 566
— rozkladná 331
— řetězová 592
— simultánní 577
— slučovací 114
—, směr 328
— spalná 115
— trimolekulární 561
— vratná (protisměrná) 583
— v článku a termodynamické veličiny 398
— v plynné fázi 329
— v roztoku elektrolytu 336

—, zápis 111
Redlich O. 61, 221
redox reakce 362
refinement 619
refrakce molární 661
relace *viz* vztah
rovnice
— Andradeova 518
— Antoineova 242
— Arrheniova 568, 627
— barometrická 627
— Boltzmannova 632
— Clapeyronova 239–241
— Clausiova-Clapeyronova 241, 627
— Debyeova 663
— Debyeova-Hückelova 227, 669
— Einsteinova 421, 505
— — pro viskozitu 520
— Einsteinova-Stokesova 421
— Eötvösova 449
— Gibbsova-Duhemova 223
— Guggenheimova 90
— kalorimetrická 103
— Kelvinova 454
— kinetická (rychlostní) 558
— —, integrovaný tvar 563, 567
— Laplaceova-Youngova 452
— Mossottiho (Clausiova-Mossottiho) 661
— Nernstova 378
— Ostwaldova-Freundlichova 456
— Planckova 620
— Rackettova 90
— Redlichova-Kisterova 221
— Schrödingerova 607
— stavová 38, 60
— — Benedictova-Webbova-Rubinova 62
— — ideálního plynu 42
— — Redlichova-Kwongova 61
— — van der Waalsova 52, 60
— — viriálová 63, 84, 635
— — výpočet objemu 65
— Stokesova 421
— Szyszkowského 471
— Tafelova 407
— van der Waalsova (pro povrchové napětí) 450
— Wilsonova 221
— Youngova 458
rovnice
— Gibbsovy 139–140
— Poissonovy 108
rovnováha 26
— Donnanova 393
—, Donnanova podmínka 515
— extenzivní kritérium 166, 232
— chemická a vratné reakce 585
— intenzivní kritérium 232–235
— kapalina–kapalina 268–283
— kapalina–kapalina–pára 273–277
— kapalina–pára 238–244, 248–260
— — ideálních směsí 256
— — neideálních směsí 258
— kapalina–tuhá fáze 245, 284, 303
— membránová 393, 514
— předřazená 589
— sedimentační 506, 508

— termodynamická 166
— tuhá fáze–pára 244
— u velkého systému 358
rozdělení
— velikostí částic 502
rozdělení pravděpodobnostní *viz* rozložení
rozestírání 459, 463
rozhraní
— fázové 444
— mobilní 444
— pohybové 487
rozložení
— Gaussovo 644
— Maxwellovo(-Boltzmannovo) 644
— rychlostí molekul 644
rozpínavost 39
rozpouštědlo
— polymeru, klasifikace 546
rozptyl světla 521
— měření 523
rozpustnost
— plynu v kapalině 265
— solí ve vodě 342
— —, určení potenciometrické 400
rozsah reakce 307, 346
roztažnost 38
roztok 33
— elektrolytu 336
— ideální 191
— izotonický, hypertonický a hypotonický 509
— regulární 221, 638
— striktně regulární 639
rozvoj viriálový 63, 635
Rubin L. C. 62
rychlost
— molekul 643
— — nejpravděpodobnější 644
— — střední 645
— — střední kvadratická 646
— — střední relativní 646
— reakce 557–558

řád reakce 559
—, určování 572–574
řada napětí kovů 369

sedimentace 505
sekunda 29
síla (*viz též* energie interakční)
— adhezní 463
— disperzní 59, 617
— iontová 228
— kohezní 463
— Londonova 59, 617
— mezimolekulární 42, 65
— nevazebná 619
— odpudivá 58
— odstředivá 507
— přitažlivá 58
— vazebná 619
simulace molekulární 656
skupenství 23
sloup Voltův 369
složení kongruentní 296
složení rovnovážné
—, vliv teploty 324

—, vliv tlaku 324
složka
— inertní 326
— klíčová 309, 560
— nezávislá 349
— odvozená 349
smáčení 458, 493
směr reakce 328
směs 33, 188
— binární 33, 248–277
— ideální 83, 191
— ideálních plynů 49, 189
— kondenzovaná (kapalná nebo tuhá) 191
— kvaternární 33
— plynná 189
— ternární 33, 278–283
—, vyjadřování složení 33
smog 536
sol 501, 531
— lyofobní 531
solidus 289
solubilizace koloidů 542
sorpce 467
součin
— iontový vody 339
— rozpustnosti 342
— —, měření potenciometrické 400
soustava *viz* systém
spektroskopie 620
spin 621
stabilita
— agregátní 527
— heterogenních disperzí 527
— kinetická 529
stabilizace
— elektrickou dvojvrstvou 528
— sterická 529
stárnutí 530
stárnutí gelu 555
statistická termodynamika 59
stav
— fluidní 71
— skupenský 23
— standardní 112, 209, 315
— — čisté složky 191
— — ideálního plynu 189
— — nekonečného zředění 209
— —, přehled 212, 317–319
— systému 25
— ustálený 588
Stern D. P. 486
stlačitelnost 39, 91
Stokes R. H. 421
stroj
— Carnotův 130–133
— tepelný 129–132
struktura
— amfipatická 539
— gelu 550, 551
— chemická 608
— polárně-nepolární 539
stupeň
— disociace 320, 431
— disperzity 502
— nabotnání 552
— pokrytí povrchu 601

— přeměny 308
— volnosti 235
stupnice teplotní 29
sublimace 244
substrát 596
suma statistická 632
synereze 555
systém 22
— adiabatický 23
— disperzní 501
— heterogenní 23
— homogenní 23
— izolovaný 22
— jednoduchý 139
— otevřený 22, 167
— stacionární 26
— uzavřený 22
sytost relativní 36
Szyszkowsky B. 471

škrcení 172
— izoentropické 176

Tafel J. C. D. 407
tah 31
tání 245, 289
tekutina 23
— newtonovská 518
tenze par *viz* tlak nasycených par
teorém (*viz též* věta)
— Carnotův 134
— ekvipartiční 642
— korespondujících stavů 77, 85
— tepelný 179
teorie
— Debyeova-Hückelova 227, 663
— kinetická plynů 640
— srážková 653
teplo (*viz též* entalpie), 22, 99
— adsorpční 479
— pro reakce probíhající v článku 399
— reakční 111
— — izobarické 113
— — standardní 113
— rozpouštěcí diferenciální 305
— slučovací 114
— spalné 115
— výparné 242–243
—, výpočet 104
—, znaménková konvence 22, 99
teplota 29, 94
— a kinetická energie 641
— Boyleova 43, 63, 176
— inverzní 174, 176
— kritická 56, 60, 176
— — rozpouštěcí dolní 270
— — rozpouštěcí horní 270
— modifikační 245
— peritektická 291
— plamene teoretická 121
— reakce adiabatická 120–123
— redukovaná 77
— rosného bodu 37, 249
— rozkladná 332
— tání 245
— —, snížení u roztoku 288
— tuhnutí 245

— — gelu 552
— varu
— — směsi 249
— —, zvýšení u roztoku 263
— ztekucení 552
terminace 592
termodynamika statistická 623
termochemie 111
ternár 33, 278–283
theta-rozpouštědlo 546
theta-teplota 546
Thomson W. (lord Kelvin) 29, 134, 172, 454
titrace
— coulometrická 367
— konduktometrická 435
tixotropie 553
tlak 31
— bodu varu 251
— botnací 552
— kapilární (Laplaceův) 452, 453
— nasycených par 55, 70, 243
— —, snížení u roztoku 261
— normální 30, 238
— osmotický 510
— parciální 50, 82
— povrchový 464
— —, měření 496
— redukovaný 78
— rosný 251
— sublimační 244
tok 418
— difuzní 419
— ustálený 22, 26
transport molekul 417
tuhnutí 245
— nevratné 163
turbidimetrie 523
Tyndall J. 525

účinnost
— Carnotova stroje 132
— tepelného stroje 129
úhel kontaktní (smáčení) 458, 493
ultracentrifuga 507
ultramikroskopie 525
úsečka spojovací 254

váha Boltzmannova 625
var 241
veličina
— absolutní 183
— dodatková 192
— extenzivní 24, 198
— fyzikálně-chemická 24
— intenzivní 24
— kritická 72
— měrná (specifická) 25
— molární 25
— parciální molární 198
— pseudokritická (Kayova) 85
— redukovaná 77
— relativní 183
— směšovací 192
věta (*viz též* teorém)
věta termodynamická
— druhá 134–137
— — molekulární interpretace 136

— nultá 94, 625
— první 100–102
— třetí 179–182
viskozita 648
— dynamická 518
— smyková a objemová 648
— zdánlivá 518
vlastnost koligativní 512
vodič
— elektronový (první třídy) 362
— iontový (druhé třídy) 362
— třetí třídy 362
vodivost
— ekvivalentová 428
— iontová 428
— měrná 425
— molární 428
Volta A. 369
vrstva
— difuzní 486
— Sternova 486
výhřevnost 115
vypařování 241
výtěžek
— kvantový 591
— reakce 326
vzlínání 461
vztah (*viz též* rovnice)
— Arrheniův 627
— Debyeův 663
— Debyeův-Hückelův 229, 669
— Eulerův 200
— Lutherův 400
— Mayerův 107
— Planckův 591
vztahy Maxwellovy 143–144

Waals J. D. van der 40, 52, 60, 75, 450
Webb G. B. 62
Wegscheider R. F. J. 580
Wheatstone C. 432
Wilson C. T. R. 456
Wilson E. B. 221

xerogel 550

Young T. 452, 458

zabarvení reakce tepelné 113
zákon
— Amagatův 51, 82
— Boyleův 40, 42
— Coulombův 58, 615
— Daltonův 50, 82
— Faradayův 365
— Fickův
— — druhý 422
— — první 420, 651
— Gibbsův fázový 235–237, 248
— Henryho 265
— Hessův 115–118, 322
— Kirchhoffův 118–120
— — v diferenciální formě 120
— — v integrální formě 119
— Kohrauschův 430
— Mariottův *viz* zákon Boyleův
— Nernstův rozdělovací 283
— Newtonův pro viskozitu 518

— nezávislé migrace iontů 430
— Ohmův 425
— Raoultův 256, 262
— zřeďovací Ostwaldův 433
zeolit 484
zkapalňování plynů 177
zlomek
— hmotnostní 34
— molární 33
— — globální 248
— objemový 35
zrání Ostwaldovo 457, 527
ztuhnutí nevratné 163
zwitterion *viz* amfiion