

Vybrané kapitoly z fyzikální chemie

© Jiří Kolafa (4. ledna 2013, 20. ledna 2025)

<https://web.vscht.cz/~kolafaj>

Ústav Fyzikální chemie, VŠCHT Praha

Tato skripta jsou uceleným učebním textem pro předměty **Fyzikální a koloidní chemie** a **Fyzikální chemie mikrosvěta**. Prerekvizitou je přiměřená znalost **Fyzikální chemie I**, i když důležité části alespoň stručně opakuji. Vybrané části jsou vhodné i pro předměty **Fyzikální chemie A** a **Fyzikální chemie B**.

Speciálně pro *Fyzikální a koloidní chemii* jsou určeny tyto partie označené **jen KOL**: detaily mechanismu Michaelise a Mentenové (inhibice, Lineweaverův a Burkův diagram), Goldmanova rovnice a přilehlé partie, teorie DLVO, elektrokinetické jevy.

Speciálně pro *Fyzikální chemii mikrosvěta* jsou určeny tyto partie označené **jen MIKRO**: kinetická teorie plynů, fyzikální chemie polymerů, fázové rovnováhy a rozpustnost.

Chyby a nedostatky hlaste prosím autorovi. Můžete si tím vydělat body do písemky!

Tato skripta obsahují některé části (více či méně přetvořené) i obrázky ze skript **Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz** (J. Novák a kol., VŠCHT Praha 2008), jichž jsem spoluautorem. Tyto části jsou označeny textem „převzato z **FCH II**“.

Děkuji Štěpánu Hovorkovi a Milanu Šípkovi za cenné připomínky.



Evropský sociální fond „Praha & EU:
Investujeme do vaší budoucnosti“

Tento studijní text ve verzi z 4. ledna 2013 byl
podporován **projektem CHEMnote** (Inovace
bakalářského studijního programu Chemie –
moderní vzdělávání podpořené použitím
notebooků – CZ.2.17/3.1.00/33248) v rámci
Operačního programu
PRAHA – ADAPTABILITA

Obsah

1	Chemická kinetika	12
1.1	Úvod	12
1.2	Formální kinetika	13
1.2.1	Bilance a reakční rychlost	13
1.2.2	Kinetická (rychlostní) rovnice	15
1.2.3	Příklady jednoduchých reakcí	16
1.2.4	Kinetická měření	20
1.2.5	Určování řádu a rychlostní konstanty jednoduché reakce	21
1.3	Simultánní reakce	24
1.3.1	Následné reakce	24
1.3.2	Boční (paralelní, rozvětvené) reakce	30
1.3.3	Vratné (protisměrné) reakce a zákon působení aktivních hmot	32
1.4	Mechanismy chemických reakcí	36
1.4.1	Úvod	36
1.4.2	Závislost rychlosti reakce na teplotě	37
1.4.3	Řešení mechanismů	40
1.4.4	Lindemannův mechanismus	41
1.4.5	Řetězové reakce	43
1.4.6	Homogenní katalýza (jen MIKRO)	48

1.5	Mechanismus Michaelise a Mentenové	51
1.5.1	Reverzibilní inhibice (jen KOL)	55
1.5.2	Lineweaverův a Burkův diagram (jen KOL)	58
1.6	Fotochemické reakce	61
2	Opakování termodynamiky	63
2.1	Postuláty klasické termodynamiky	63
2.2	Helmholtzova a Gibbsova energie	67
2.2.1	Výpočet Gibbsovy energie z termochemických a stavových dat	69
2.3	Helmholtzova a Gibbsova energie a práce pro vratné děje	70
2.4	Nevratné děje a extenzivní podmínky rovnováhy	71
2.5	Chemický potenciál a aktivita	73
2.5.1	Chemický potenciál	73
2.5.2	Aktivita	75
2.6	Chemická rovnováha	77
2.6.1	Reakční Gibbsova energie	77
2.6.2	Rovnovážná konstanta	78
2.6.3	Závislost na teplotě	79
3	Roztoky elektrolytů	82
3.1	Jednoduché rovnováhy	82
3.1.1	Základní pojmy	82
3.1.2	Disociace vody a konstanta kyselosti	84
3.1.3	Disociace slabé kyseliny a slabé zásady	84
3.1.4	Protonace a deprotonace v roztoku	88
3.2	Simultánní rovnováhy	93
3.2.1	Sůl slabé kyseliny a silné zásady nebo silné kyseliny a slabé zásady	96
3.3	Málo rozpustné soli	97
3.3.1	Přítomnost dalších iontů	97

3.3.2	Case study: systém $\text{CaCO}_3(\text{s, aq.}) + \text{CO}_2(\text{g, aq.})$	98
3.4	Pufry	101
3.4.1	Hendersonova–Hasselbalchova rovnice	101
3.4.2	Pufrační kapacita (jen KOL)	103
4	Statistická termodynamika light	106
4.1	Ideální plyn	106
4.1.1	Stavová rovnice ideálního plynu a interpretace teploty	107
4.1.2	Ekvipartiční princip	108
4.1.3	Kalorická rovnice	110
4.2	Pravděpodobnost	110
4.2.1	Mikrostav, makrostav, soubor	110
4.2.2	Mikrokanonický soubor	111
4.2.3	Kanonický soubor	114
4.3	Termodynamika	121
4.4	Ještě něco o entropii	125
4.4.1	Ideální roztok	125
4.4.2	Reziduální entropie krystalů	126
4.4.3	Informační entropie	128
5	Transportní jevy	130
5.1	Difuze	131
5.1.1	První Fickův zákon	131
5.1.2	Einsteinova–Smoluchowského rovnice	132
5.1.3	Druhý Fickův zákon	134
5.1.4	Einsteinova teorie Brownova pohybu	136
5.1.5	Difuze jako náhodná procházka	138
5.2	Iontová vodivost	139
5.2.1	Elektrická vodivost	139

5.2.2	Molekulární pohled na migraci iontů	143
5.2.3	Převodová čísla	147

6 Elektrická dvojvrstva 150

6.1	Poissonova rovnice	152
6.2	Difuzní vrstva: Gouy–Chapman	154
6.3	Aktivitní koeficienty v roztocích elektrolytů: Debye–Hückel	158
6.3.1	Roztok silného elektrolytu	162
6.3.2	Aplikace	164

7 Nernstova rovnice 166

7.1	Elektrolytický a galvanický článek	166
7.2	Termodynamika vratného článku	169
7.2.1	Nernstova rovnice	169
7.2.2	Závislost napětí článku na teplotě	171
7.2.3	Redukční potenciály mezi různými oxidačními čísly	172
7.3	Elektrody, články, baterie	173
7.3.1	Druhy elektrod	173
7.3.2	Články	175
7.3.3	Baterie a akumulátory	177
7.4	Součin rozpustnosti	180
7.5	Kinetika elektrodových dějů	181
7.6	Koroze	182
7.7	Elektroanalytické metody	182

8 Elektrické jevy na membránách 185

8.1	Úvod	185
8.2	Rovnovážné děje	186
8.2.1	Rozcvička s jedním iontem a elektrochemický potenciál	186

8.2.2	Donnanovy rovnováhy	187
8.3	Nerovnovážné děje	190
8.3.1	Tenká membrána – Goldmanova rovnice (jen KOL)	191
8.3.2	Tlustá membrána	194
9	Koligativní vlastnosti	198
9.1	Osmotický tlak	198
9.2	Snížení tlaku nasycených par nad roztokem	204
9.3	Kryoskopie	206
10	Fázová rozhraní	209
10.1	Povrchové napětí a mezifázová energie	209
10.1.1	Fenomenologický popis	209
10.1.2	Molekulární popis	211
10.1.3	Závislost povrchového napětí na teplotě	213
10.2	Projevy povrchového napětí	214
10.2.1	Laplaceův tlak	214
10.2.2	Youngova rovnice a rozestírání	216
10.2.3	Kapilární elevace a deprese	218
10.2.4	Příklady	218
10.2.5	Pěny	220
10.3	Měření povrchového napětí	220
10.4	Adhezní a kohezní práce	221
11	Nukleace	223
11.1	Chemický potenciál nad zakřiveným rozhraním	223
11.1.1	Chemický potenciál kapky	223
11.1.2	Chemický potenciál krystalu v roztoku	225
11.2	Důsledky Kelvinovy rovnice	226

11.2.1	Ostwaldovo zrání	226
11.2.2	Homogenní a heterogenní nukleace	227
11.3	Klasická teorie nukleace (jen MIKRO)	229
11.3.1	Homogenní nukleace	229
11.3.2	Heterogenní nukleace	231
11.4	Nukleace krystalu z taveniny (jen MIKRO)	233
11.4.1	Tání nanočástic	234
12	Adsorpce	236
12.1	Klasifikace adsorpce	236
12.2	Popis adsorpce	238
12.2.1	Langmuirova adsorpční izoterma	238
12.2.2	Adsorpční izoterma BET	240
12.2.3	Freundlichova izoterma	244
12.3	Kapilární kondenzace a hystereze	244
12.4	Povrchově aktivní látky (surfaktanty)	245
12.4.1	Povrchový tlak	247
12.5	Termodynamický popis adsorpce na povrchu	250
12.5.1	Povrchový přebytek	250
12.5.2	Gibbsova adsorpční izoterma	252
13	Teorie DLVO (jen KOL)	255
13.1	Elektrostatické odpuzování	256
13.2	Londonovy přitažlivé síly	256
13.3	Case study: oxid titaničitý ve vodě	260
14	Elektrokinetické jevy (jen KOL)	263
14.1	Smoluchowského teorie elektroosmózy	263
14.2	Vztah mezi iontovou vodivostí a elektroforézou	266

15 Kinetická teorie plynů (jen MIKRO)	268
15.1 Maxwelllovo–Boltzmannovo rozdělení molekulárních rychlostí	269
15.1.1 Průměrné rychlosti molekul	272
15.2 Srážkový průměr a střední volná dráha molekuly	274
15.3 Knudsenova efuze a difuze	276
15.3.1 Knudsenova efuze do vakua	276
15.3.2 Knudsenova difuze (Knudsenův tok)	279
15.4 Transportní jevy v plynech	280
15.4.1 Viskozita	280
15.4.2 Difuze	283
15.4.3 Tepelná vodivost	283
15.4.4 Jednotný popis difuze, vodivosti a viskozity v objemové fázi	288
15.5 Rychlostní konstanta ze srážkové teorie	288
16 Fyzikální chemie polymerů (jen MIKRO)	291
16.1 Úvod	291
16.1.1 Struktura polymeru	291
16.1.2 Fáze	292
16.1.3 Izomerie	293
16.2 Fraktály	294
16.2.1 Fraktální dimenze	295
16.2.2 Fraktální dimenze trajektorie Brownova pohybu	296
16.3 Distribuce velikosti řetězců	296
16.3.1 Střední molární hmotnosti	297
16.3.2 Index polydisperzity	298
16.4 Ideální řetězec	298
16.4.1 Konformace ideálního řetězce	299
16.4.2 Kuhnova délka	301
16.4.3 Volně rotující řetězec	302

16.4.4	Ohebný řetězec	303
16.4.5	Vzdálenost konců ohebného řetězce	304
16.4.6	Přesnější modely	304
16.4.7	Gyrační poloměr	305
16.4.8	Analogie ideálního řetězce a Brownova pohybu	306
16.4.9	Entropická pružina	307
16.5	Reálný řetězec	309
16.5.1	Vyloučený objem	309
16.5.2	Závislost vyloučeného objemu na teplotě	311
16.5.3	Floryho teorie roztoku polymeru	313
16.5.4	Tepelný blob a struktura řetězce v roztoku	315
17	Fázové rovnováhy a rozpustnost (jen MIKRO)	318
17.1	Stavové rovnice	318
17.1.1	Zředěné systémy	318
17.1.2	Kondenzované systémy	319
17.2	Floryho–Hugginsova teorie	324
17.2.1	Mřížkový model směsi	324
17.2.2	Příklad: symetrická tavenina polymerů	328
17.2.3	Hustota kohezní energie a Hildebrandův parametr rozpustnosti	330
17.3	Malý výlet za hranici klasických modelů	332
17.3.1	O původu aproximací	332
17.3.2	Isingův model	333
17.3.3	Renormalizace	335
17.3.4	Kritické exponenty	337
A	Dodatky	340
A.1	Metoda nejmenších čtverců	340
A.2	Přesné řešení Gouyova–Chapmanova modelu	345

A.3 Difuze jako náhodná procházka 345

A.4 Goldmanova rovnice 347

A.5 Kapalinový potenciál na tlusté membráně 350

A.6 Rychlostní konstanta ze srážkové teorie 351

A.7 Knudsenova difuze ve válcovém póru 354

A.8 Heterogenní nukleace 357

A.9 Jednotky a řádové výpočty 358

A.10 Geometrická řada 358

A.11 Vzdálenost konců ohebného řetězce 359

A.12 Stirlingův vzorec 360

B Seznam symbolů **361**

Kapitola 1

Chemická kinetika

Tato kapitola je opakováním a pak rozšířením Chemické kinetiky z předmětu Fyzikální chemie I.

1.1 Úvod

Chemická kinetika se zabývá a) rychlostí chemických reakcí a závislostí rychlosti na podmínkách (teplota, tlak, složení, přítomnost katalyzátoru aj.), b) výpočtem složení v závislosti na čase (formální kinetika) a c) reakčními mechanismy, tj. tím, jak látky „ve skutečnosti“ reagují.

Reakce mohou probíhat v jedné fázi (zpravidla kapalina nebo plyn), to jsou reakce **homogenní**. Často dochází k reakci v oblasti mezi fázemi, např. plyn reaguje na pevném katalyzátoru; to jsou reakce **heterogenní**. Enzymy jsou speciálním druhem vysoce účinných katalyzátorů s velkými molekulami, mohou být jak v roztoku (jedna fáze) tak imobilizované či přímo v buňce; dělení **enzymatických** reakcí na homogenní a heterogenní pak přestává mít smysl.

Podle způsobu provedení můžeme rozeznávat reakce **vsádkový** (jednorázový) způsob, kdy naplníme baňku či reaktor látkami a (za daných podmínek, míchání aj.) necháme reagovat. Při **nástřikovém** způsobu je systém otevřený, tj. postupně přidáváme látky. V průmyslu jsou často výhodné **kontinuální** (průtokové) reaktory, kdy na vstup přivádíme vstupní látky určitou konstantní rychlostí a po průchodu reaktorem či soustavou

reaktorů, separátorů, kolon aj. odebíráme produkty.

Reakce se pro zajištění reprodukovatelnosti a specifičnosti zpravidla provádějí izotermicky (za konstantní teploty); musíme pak reakční směs ohřívat nebo chladit. Výjimečně je výhodný adiabatický způsob. Obdobně je zpravidla výhodnější udržovat konstantní tlak (je-li atmosférický, máme ho zadarmo). Výjimečně používáme uzavřený reaktor s konstantním objemem, např. autokláv.

Aby reakce mohla proběhnout, musíme překonat jistou bariéru, tzv. aktivační energii¹. K tomu nám pomáhají katalyzátory a vyšší teplota (ta však pomáhá i parazitním reakcím za vzniku látek, které nechceme). Potřebnou energii může dodat i jiná reakce, mikrovlny, ultrazvuk aj., a to různými mechanismy (tepelně, mikrokavitace). Speciálním případem jsou fotochemické reakce, které jsou přímo poháněny energií světla ve viditelném oboru (VIS – např. fotosyntéza), případně ultrafialovém (UV) s vyšší energií.

1.2 Formální kinetika

1.2.1 Balance a reakční rychlost

Uvažujme reakci, kterou zapíšeme formálně jako

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i \quad (1.1)$$

kde pro stechiometrické koeficienty reaktantů (výchozích látek) platí $\nu_i < 0$ a pro produkty $\nu_i > 0$. Např. reakci $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ zapíšeme jako $0 \rightarrow -1 \text{N}_2 - 3 \text{H}_2 + 2 \text{NH}_3$.

Postup reakce je popsán veličinou nazývanou **rozsah reakce**, označíme ji ξ a interpretujeme ji v molech. Máme-li na začátku (čas $\tau = 0$) v systému jistá látková množství $n_{i,0}$ látek, budou po proběhnutí části reakce popsané rozsahem ξ tato množství

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

¹Výjimkou jsou reakce velmi reaktivních částic např. v mezihvězdném prostoru, v plazmatu aj.

Výchozí látky ubývají (protože $\nu_i < 0$), produkty přibývají (protože $\nu_i > 0$). Rychlost reakce je pak definovaná jako

$$J = \frac{d\xi}{d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{d\tau}$$

Je to extenzivní veličina, a proto je zpravidla výhodnější podělit objemem, abychom dostali intenzivní veličiny. Rychlost reakce je pak

$$r = \frac{dx}{d\tau} = \frac{J}{V} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{d\tau}$$

kde $c_i = [A_i] = n_i/V$ je koncentrace látky A_i (stručně látky i) a $x = \xi/V$ je rozsah reakce vyjádřený jako koncentrace². Rychlost reakce je tedy rovna rychlosti změny rozsahu reakce s časem. Pokud reakce probíhá zleva doprava, je její rychlost kladná. Bilanci pak obvykle provádíme přímo v koncentracích,

$$c_i = c_{i,0} + \nu_i x$$

Stupeň přeměny je definován jako

$$\alpha = \frac{c_{k,0} - c_k}{c_{k,0}} = \frac{|\nu_k| x}{c_{k,0}}$$

kde index k značí klíčovou složku; to je ten reaktant (výchozí látka), který první vymizí. Platí $0 \leq \alpha \leq 1$; $\alpha = 0$ na začátku reakce ($c_k = c_{k,0}$), $\alpha = 1$ po zreagování veškeré klíčové složky ($c_k = 0$).

Rychlost reakce závisí na zápisu reakce (podobně jako třeba reakční entalpie nebo rovnovážná konstanta). Např. platí

$$r(2A \rightarrow A_2) = \frac{1}{2} r(A \rightarrow \frac{1}{2} A_2)$$

protože $r(2A \rightarrow A_2) = \frac{1}{1} d[A_2]/d\tau$, $r(A \rightarrow \frac{1}{2} A_2) = \frac{1}{1/2} d[A_2]/d\tau$; přičemž derivace $d[A_2]/d\tau$ jsou stejné a na zápisu reakce nezávisí.

²V plynné fázi je výhodné místo koncentrací použít parciální tlaky, $p_i = c_i RT$

1.2.2 Kinetická (rychlostní) rovnice

Jednoduchá reakce je dána jednou reakcí a jednou kinetickou rovnicí (která nemusí odpovídat molekularitě). Obecně:

$$r = f(c_A, c_B, \dots; T)$$

Často vyhovuje součinnový zápis

$$r = k(T) c_A^\alpha c_B^\beta \cdots \quad (1.2)$$

kde $k(T)$ je **rychlostní** (též kinetická) **konstanta** (přísně vzato není konstantou, ale závisí na teplotě, podobně jako rovnovážná konstanta), α, β jsou dílčí řády a $n = \alpha + \beta + \cdots$ je (celkový) řád reakce. Obdobně jako v případě rovnováhy bývá (1.2) lepší aproximací reality pro menší koncentrace. Rozměr rychlostní konstanty je³ $(\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}$.

Poločas reakce je taková doba $\tau_{1/2}$, za kterou klesne koncentrace zvolené látky na polovinu

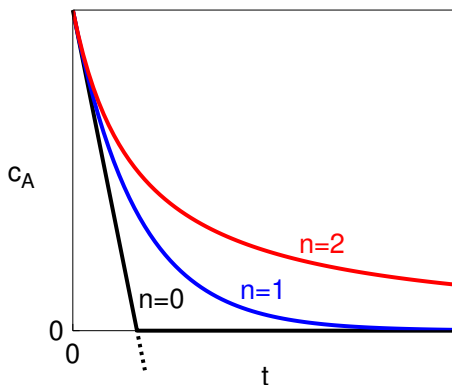
$$c_A(\tau_{1/2}) = \frac{c_A(0)}{2}$$

Poznámka. Někdy (např. ve spektroskopii) se uvádí **střední doba života** (angl. *lifetime*), která je definována vztahem

$$\tau_{\text{stř}} = \int_0^\infty \tau' r d\tau' / \int_0^\infty r d\tau'$$

Uvědomte si, že $r d\tau'$ je relativní množství látky, které se rozpadne v intervalu časů $(\tau', \tau' + d\tau)$, a proto dostaneme střední hodnotu z časů rozpadu. Používá se téměř výhradně pro kinetiku prvního řádu, obvyklé značení je jen τ .

³Někdy se místo koncentrací používají bezrozměrné (relativní) koncentrace definované vztahem $c_i^{\text{rel}} = \{A_i\} = c_i/c^{\text{st}}$. Rozměr rychlostních konstant je pak $[k] = \text{s}^{-1}$



Obrázek 1.1: Závislost koncentrace na čase pro reakci $A \rightarrow P$ pro různé řády reakce. Počáteční koncentrace i počáteční rychlosti jsou stejné

1.2.3 Příklady jednoduchých reakcí

Reakce $A \rightarrow P$

Asi nejjednodušším typem reakce je reakce jedné látky na produkt (produkty), $A \rightarrow P$. Předpokládejme, že tato reakce je n -tého řádu. Kinetická rovnice je pak

$$\frac{dc_A}{d\tau} = \begin{cases} -kc_A^n & \text{pro } c_A > 0, \\ 0 & \text{pro } c_A = 0^4 \end{cases}$$

K tomu je nutno přidat počáteční podmínku, tj. známou koncentraci pro $\tau = 0$:

$$c_A(0) = c_{A0}$$

⁴Tento řádek je nutný pro $n < 1$. Bez něj bychom dostali po integraci záporné koncentrace, viz obr. 1.1, čárkovaná čára

Tabulka 1.1: Integrovaný tvar kinetické rovnice n -tého řádu pro reakci $A \rightarrow P$. n je řád reakce, c_A koncentrace látky A, c_{A0} její hodnota v čase $\tau = 0$, $\tau_{1/2}$ je poločas a $\tau_{stř}$ je střední doba života.

n	$c_A(\tau)$	kdy	$\tau_{1/2}$	$\tau_{stř}$
0	$c_{A0} - k\tau$ 0	$\tau < c_{A0}/k$ $\tau \geq c_{A0}/k$	$\frac{c_{A0}}{2k}$	$\frac{c_{A0}}{2k}$
1	$c_{A0} e^{-k\tau}$		$\ln 2/k$	$1/k$
2	$\frac{1}{1/c_{A0} + k\tau}$		$\frac{1}{kc_{A0}}$	∞
$(1, \infty)$	$[c_{A0}^{1-n} - (1-n)k\tau]^{1/(1-n)}$			∞
$(-\infty, 1)$	$[c_{A0}^{1-n} - (1-n)k\tau]^{1/(1-n)}$ 0	$\tau < c_{A0}^{1-n}/[(1-n)k]$ $\tau \geq c_{A0}^{1-n}/[(1-n)k]$	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} c_{A0}^{1-n}$	$\frac{c_{A0}^{1-n}}{(2-n)k}$

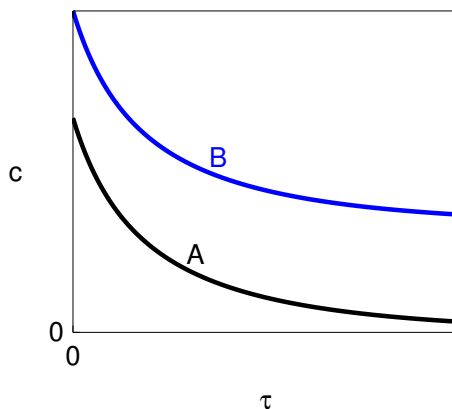
Tuto rovnici jste řešili metodou separace proměnných v kurzu Fyzikální chemie I a jistě víte, že je nutno rozlišit případ $n = 1$ od obecného n , viz tab. 1.1. Grafy pro nejběžnější řády jsou ukázány na obr. 1.1.

Reakce $A + B \rightarrow P$ (prvního řádu k A i B) (jen MIKRO)

Předpokládáme, že na začátku ($\tau = 0$) jsou dány koncentrace obou reaktantů, c_{A0} , c_{B0} . U této reakce jsou oba dílčí řády $\alpha = \beta = 1$ (celkový řád je 2), a proto kinetická rovnice napsaná pro rozsah reakce x je

$$\frac{dx}{d\tau} = kc_Ac_B = k(c_{A0} - x)(c_{B0} - x)$$

(1.3)



Obrázek 1.2: Závislost koncentrací na čase pro reakci $A + B \rightarrow P$ pro $c_{B,0} : c_{A,0} = 2 : 3$

kde jsme koncentrace obou látek jsme vyjádřili pomocí rozsahu reakce. Jinou možností je vycházet z jedné složky, třeba A, a napsat

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -kc_Ac_B = kc_A(c_A - c_{A0} + c_{B0})$$

kde jsme vyjádřili c_B pomocí c_A , abychom měli v rovnici jen jednu neznámou funkci. Počáteční podmínky jsou

$$x(0) = 0 \quad \text{neboli} \quad c_A(0) = c_{A0}, \quad c_B(0) = c_{B0}$$

Pro řešení si zvolíme rovnici (1.3). Tato rovnice je separovatelná,

$$\frac{dx}{(c_{A0} - x)(c_{B0} - x)} = k d\tau$$

Rovnici zintegrujeme v daných mezích (alternativně lze provést neurčitou integraci a

neznámou integrační konstantu vypočítat z počáteční podmínky):

$$\int_0^x \frac{dx'}{(c_{A0} - x')(c_{B0} - x')} = \int_0^\tau k d\tau'$$

Levý integrál řešíme rozkladem na parciální zlomky. Napišeme

$$\frac{1}{(c_{A0} - x')(c_{B0} - x')} = \frac{a}{c_{A0} - x'} + \frac{b}{c_{B0} - x'}$$

kde a, b jsou neznámé konstanty. Po znásobení rovnice výrazem $(c_{A0} - x')(c_{B0} - x')$ dostaneme podmínku

$$1 = ac_{B0} - ax' + bc_{A0} - bx'$$

což musí platit pro každé x' , a proto $-a - b = 0$ a $1 = ac_{B0} + bc_{A0}$, z čehož $a = -b = 1/(c_{B0} - c_{A0})$. Integrujeme levou stranu (pozor na znaménka: $\int \frac{dx}{1-x} = -\ln(1-x) + C$ pro $x < 1$, jak lze spočíst substitucí $y = 1 - x$):

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{dx'}{c_{B0} - c_{A0}} \left(\frac{1}{c_{A0} - x'} - \frac{1}{c_{B0} - x'} \right) &= -\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \left[\ln(c_{A0} - x') - \ln(c_{B0} - x') \right]_0^x \\ &= \frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \ln \frac{(c_{A0} - x)c_{B0}}{(c_{B0} - x)c_{A0}} \end{aligned}$$

Všimněte si, že $x < c_{A0}$ a $x < c_{B0}$, takže všechny argumenty $\ln()$ jsou kladné. Pravou stranu zintegrujeme hravě

$$\int_0^\tau k d\tau' = k\tau$$

Porovnáním stran dostaneme vztah, který nám možná spočítat, za jak dlouho dosáhne reagující směs daného rozsahu reakce,

$$\tau = \frac{1}{k(c_{A0} - c_{B0})} \ln \frac{(c_{A0} - x)c_{B0}}{(c_{B0} - x)c_{A0}}$$

Opačný vzorec, koncentrace v závislosti na čase, dostaneme po několika protivných úpravách, graficky viz obr. 1.2

$$\begin{aligned} c_A &= (c_{A0} - c_{B0}) \frac{c_{A0}\epsilon}{c_{A0}\epsilon - c_{B0}} \\ c_B &= (c_{A0} - c_{B0}) \frac{c_{B0}}{c_{A0}\epsilon - c_{B0}}, \quad \text{kde } \epsilon = \exp[(c_{A0} - c_{B0})k\tau] \end{aligned}$$

1.2.4 Kinetická měření

U „rozumně rychlých“ reakcí můžeme odebírat vzorky a analyzovat (chromatografií, hmotnostní spektrometrií, polarografií aj.). Často je nutné před analýzou reakci zastavit např. rychlým ochlazením. Častěji se pro sledování průběhu reakce používá nějaká veličina, která je (po kalibraci příp. výpočtu) závislá na rozsahu reakce. U reakcí v plynné fázi, kde se mění látkové množství, to je celkový tlak (za konstantního objemu) či celkový objem (za konstantního tlaku). Reakce na pevné fázi (g/s, plyn na pevné látce) můžeme sledovat vážením (gravimetricky), reakce spojené s destilací (g/l) pomocí tlaku nasycených par. U kapalin snadno stanovíme hustotu (densitometrie), barvu (spektrofotometrie), index lomu (refraktometrie), optickou otáčivost (polarimetrie) aj. U iontových roztoků pak elektrickou vodivost (konduktometrie) nebo napětí na elektrodě (potenciometrie).

Výsledkem je typicky řada koncentrací v závislosti na čase, někdy nazývaná integrální data; $(\tau_1, c_{A,1}), (\tau_2, c_{A,2}), \dots, (\tau_N, c_{A,N})$.

Často se hodí mít k dispozici rychlost reakce (diferenciální data). Můžeme ji získat analýzou integrálních dat, nejlépe derivací vztahu získaného fitováním příp. graficky (derivace je směrnice tečny); méně přesně numerickou derivací, na čemž je založena i metoda počáteční reakční rychlosti, kdy necháme reakci proběhnout jen málo (změna koncentrace dělená časem je rychlost). Dochází-li k reakci v průtočném reaktoru a rozdíl koncentrací na vstupu a výstupu je malý, pak v ustáleném stavu je reakční rychlost úměrná rozdílu koncentrací a nepřímo úměrná toku.

U velmi rychlých reakcí jsme odkázáni na spektroskopii. Krátké laserové pulsy (dnes i pod 1 ps) umožňují studovat i extrémně rychlé reakce.

1.2.5 Určování řádu a rychlostní konstanty jednoduché reakce

Fitování (jen MIKRO)

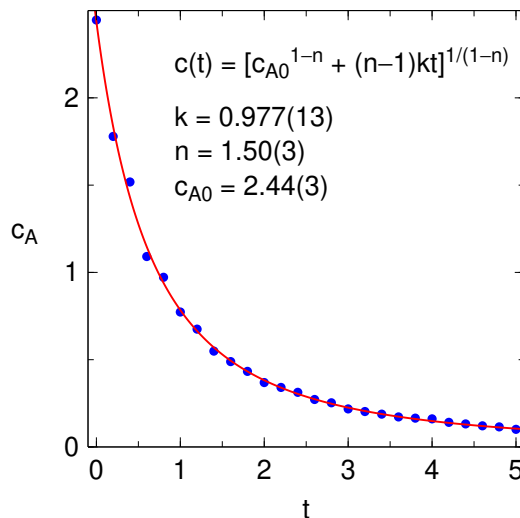
Fitování (též korelace nebo regrese) je nyní metodou první volby pro analýzu kinetických měření. Integrální data proložíme **metodou nejmenších čtverců** křivkou integrované kinetické rovnice $c_A = c_A(c_{A0}, k, n; \tau)$. Minimalizujeme součet čtverců přes **3** neznámé parametry c_{A0}, k, n , viz Dodatek A.1.

Příklad. Stanovte řád reakce $A \rightarrow P$ z následujících dat

$\frac{\tau}{\text{min}}$	$\frac{c}{\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{\tau}{\text{min}}$	$\frac{c}{\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{\tau}{\text{min}}$	$\frac{c}{\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{\tau}{\text{min}}$	$\frac{c}{\text{mol L}^{-1}}$
0.0	2.446	1.4	0.549	2.8	0.253	4.2	0.141
0.2	1.779	1.6	0.489	3.0	0.218	4.4	0.132
0.4	1.518	1.8	0.433	3.2	0.203	4.6	0.121
0.6	1.091	2.0	0.369	3.4	0.188	4.8	0.115
0.8	0.972	2.2	0.341	3.6	0.172	5.0	0.101
1.0	0.773	2.4	0.313	3.8	0.165		
1.2	0.675	2.6	0.272	4.0	0.161		

Řešení. Fitujeme teoretický vztah $c_A = [c_{A0}^{1-n} + (n-1)k\tau]^{1/(1-n)}$ na data vhodným softwarem, výsledky výpočtů jsou na obr. 1.3. Vychází řád reakce $n = 1.50(3)$. ■

Obrázek 1.3: Data z Ukázky naitovaná na funkci $c_A = [c_{A0}^{1-n} + (n-1)k\tau]^{1/(1-n)}$



Nemáme-li počítač se softwarem

Integrální metoda. Zkusmo pro různé řády n vypočteme rychlostní konstantu z dvojic $c(\tau_1), c(\tau_2)$. Pro rovnici typu $A \rightarrow P$ platí

$$k = \begin{cases} \frac{c_{A1}^{1-n} - c_{A2}^{1-n}}{(n-1)(\tau_1 - \tau_2)} & \text{pro } n \neq 1 \\ -\frac{\ln(c_{A1}/c_{A2})}{\tau_1 - \tau_2} & \text{pro } n = 1 \end{cases}$$

Příklad. Stanovte touto metodou řád reakce na základě dat z předchozí ukázky.

Řešení. V tabulce vidíte rychlostní konstanty počítané za předpokladu, že reakce má řád $n = 1, 2$ a nakonec $3/2$. Vidíme, že rychlostní konstanty počítané za předpokladu $n = 1$ s časem klesají, pro $n = 2$ naopak s časem rostou. Proto se jeví pravděpodobné zkusit $n = 1.5$. Zde jsou rychlostní konstanty zhruba stejné, i když poslední dvě hodnoty se odchyľují – to je proto, že koncentrace zde už jsou nízké a přesnost klesá. Můžeme proto usoudit, že $n = 3/2$.

τ_1	τ_2	$n = 1$	$n = 2$	$n = 1.5$
0	1	1.152	0.885	0.996
1	2	0.739	1.416	1.018
2	3	0.526	1.877	0.991
3	4	0.303	1.624	0.701
4	5	0.466	3.690	1.309

Diferenciální metoda. Pokud známe rychlosti r_1, r_2 ve dvou časech τ_1, τ_2 (nebo pro různá počáteční složení), hledáme n , které vyhovuje soustavě rovnic

$$r_1 = k[c(\tau_1)]^n, \quad r_2 = k[c(\tau_2)]^n$$

Po podělení rovnic a zlogaritmování získáme řád

$$n = \frac{\ln(r_1/r_2)}{\ln(c(\tau_1)/c(\tau_2))} \quad (1.4)$$

Příklad. Aplikujte diferenciální metodu na výše uvedená data.

Řešení. Spočítáme rychlosti přibližně, např.:

$$\begin{aligned} r(0.2) &\approx [c(0) - c(0.4)]/0.4 \text{ min} = 2.32 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \\ r(1.2) &\approx [c(0.8) - c(1.6)]/0.8 \text{ min} = 0.604 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

Podle rovnice (1.4) pak $n \approx \frac{\ln(2.32/0.604)}{\ln(1.779/0.675)} = 1.39$. Chyba je větší, protože numerická derivace je nepřesná metoda.

Ostwaldova izolační metoda. Pokud u reakce více látek použijeme jednu látku ve velkém přebytku, její koncentrace se nebude znatelně měnit. Při kinetickém měření tak stanovíme parciální řád reakce vzhledem ke složce s menší koncentrací. Např. pro reakci $A + B \rightarrow P$ s kinetickou rovnicí $r = kc_A^\alpha c_B^\beta$ je pro přebytek B ($c_B \gg c_A$) výraz $k' = kc_B^\beta$ skoro konstanta, a proto $r = k'c_A^\alpha$, což se jeví jako reakce řádu α .

1.3 Simultánní reakce

1.3.1 Následné reakce

V mnoha praktických případech produkt reakce dále reaguje. Jako příklad může sloužit radioaktivní rozpad. V rozpadových řadách jsou všechny reakce prvního řádu, mohou se i větvit. Teorie takových reakčních schémat, vedoucích k soustavám lineárních homogenních diferenciálních rovnic 1. řádu, je dobře propracovaná. Jiným příkladem je farmakokinetika. Nejen že lék může být jen prekursor, který se teprve metabolizuje na účinnou látku, ale nutno i uvažovat absorpci účinné látky např. z trávicího ústrojí. V nejjednodušší aproximaci popisujeme absorpci léku v těle kinetikou prvního řádu s jistým poločasem $\tau_{1/2,1}$ nebo tzv. absorpční konstantou $k_1 = \ln 2/\tau_{1/2,1}$. Lék je pak z těla eliminován (ledvinami, metabolizován v játrech, aj.); rychlost této eliminace opět popíšeme poločasem nebo eliminační konstantou k_2 .

Uvažujme pro jednoduchost dvě následné reakce prvního řádu



Kinetické rovnice jsou

$$\begin{aligned}\frac{dc_A}{d\tau} &= -k_1c_A \\ \frac{dc_B}{d\tau} &= k_1c_A - k_2c_B \\ \frac{dc_C}{d\tau} &= k_2c_B\end{aligned}$$

První rovnice je stejná jako pro reakci 1 řádu, v druhé se kombinuje přírůstek koncentrace k_1c_A z reakce $A \rightarrow B$ a úbytek $-k_2c_B$ následnou reakcí $B \rightarrow C$. K tomu musíme definovat počáteční podmínky, $c_A(0) = c_{A0}$, $c_B(0) = c_C(0) = 0$.

Pro výpočet místo obecné teorie použijeme z didaktických důvodů postup, který znáte z matematiky. Řešení první rovnice již znáte:

$$c_A = c_{A0}e^{-k_1\tau}$$

Toto známé řešení dosadíme do druhé kinetické rovnice a dostaneme

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1c_{A0}e^{-k_1\tau} - k_2c_B \quad (1.5)$$

Tento typ rovnice se řeší metodou **variace konstanty**. Vyřešíme nejprve obecně (bez počátečních podmínek) rovnici bez funkce času, tj.

$$\frac{dc_B}{d\tau} = \cancel{k_1c_{A0}e^{-k_1\tau}} - k_2c_B \Rightarrow c_B = Ke^{-k_2\tau} \quad (1.6)$$

kde K je integrační konstanta. Princip metody variace konstanty je v tom, že budeme předpokládat, že K je funkcí času. Po dosazení do původní rovnice (1.5) dostaneme diferenciální rovnici pro $K(\tau)$:

$$\frac{d(Ke^{-k_2\tau})}{d\tau} = k_1c_{A0}e^{-k_1\tau} - k_2Ke^{-k_2\tau}$$

Když nyní vypočteme derivaci vlevo (je to derivace součinu), zjistíme, že nám obtížný člen vypadne:

$$\frac{dK}{d\tau} e^{-k_2\tau} + \cancel{K(-k_2 e^{-k_2\tau})} = k_1 c_{A0} e^{-k_1\tau} \cancel{-k_2 K e^{-k_2\tau}}$$

Výsledná rovnice je (po znásobení $e^{-k_2\tau}$) přímo integrovatelná a má obecné řešení

$$K = \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)\tau} + C$$

kde C je integrační konstanta. Toto K nyní dosadíme do (1.6) a konstantu C určíme z počáteční podmínky $c_B(0) = 0$. Vyjde

$$c_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A0} (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}) \quad (1.7)$$

Třetí neznámou koncentraci c_C určíme nejsnáze z bilance, $c_{A0} = c_A + c_B + c_C$. Vyjde

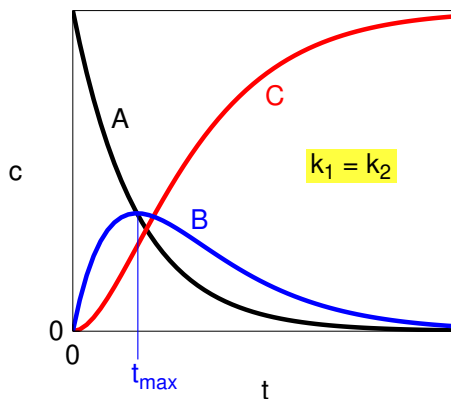
$$c_C = c_{A0} - c_A - c_B = c_{A0} \left[1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2\tau} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1\tau} \right]$$

Jistě jste si všimli, že postup selže, pokud $k_1 = k_2$. Řešení dostaneme jako limitu, kterou lze spočítat např. L'Hôpitalovým pravidlem,

$$c_B = \lim_{k_1 \rightarrow k_2} k_1 c_{A0} \frac{e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}}{k_2 - k_1} = k_1 c_{A0} \frac{d(e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau})/dk_2}{d(k_2 - k_1)/dk_2} = k_1 c_{A0} \tau e^{-k_1\tau} \quad (1.8)$$

Výsledek pro $k_1 = k_2$ je na obr. 1.4. Polohu maxima zjistíme snadno z podmínky $dc_B/d\tau = 0$. Vyjde

$$\tau_{\max c_B} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$



Obrázek 1.4: Závislost koncentrace na čase u následných reakcí prvního řádu, $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

Tabulka 1.2: Průměrné distribuční objemy na kilogram hmotnosti pacienta

objem	$V_d / \text{L kg}^{-1}$	
voda v těle celkem	0.6	děti více, starci méně
z toho intracelulární	0.4	
extracelulární	0.2	
krev celkem	0.08	
z toho plazma	0.04	

Použití ve farmakokinetice (jen KOL)

Lék podaný pacientovi (typicky orálně) se v těle nejprve distribuuje (vstřebává z trávicího ústrojí), může podléhat změnám (např. účinný může být až jeho metabolit) a nakonec se eliminuje (játra, ledviny). Oblast těla, ve které se lék vyskytuje a která je relativně (pro daný lék) oddělena od ostatních, se nazývá kompartment. Např. pokud lék prochází buněčnou membránou, bude kompartmentem celý objem vody v těle. Pokud lék špatně prochází membránou, bude jeho koncentrace v intracelulárním prostoru jen pomalu narůstat, vhodný model proto bude uvažovat dva kompartmenty a popis přenosu léku z jednoho do druhého (např. kinetikou prvního řádu).

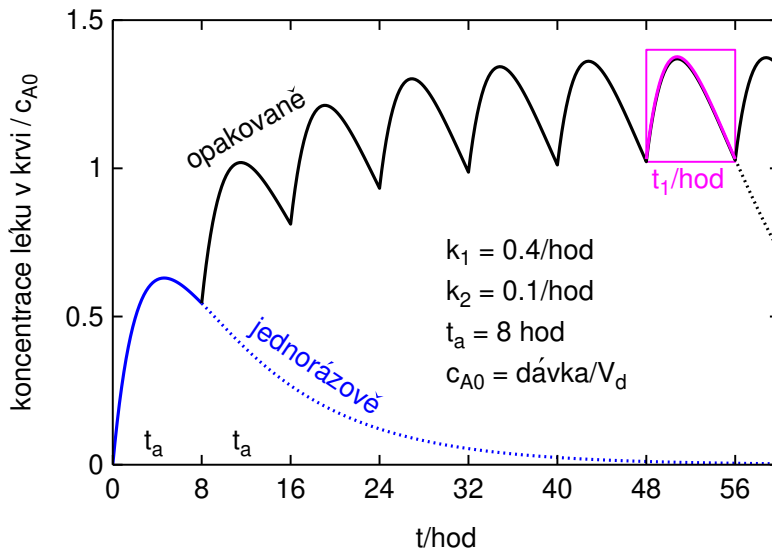
Distribuční objem V_d je definován jako objem vody, ve kterém by se muselo léčivo rozpustit, aby bylo dosaženo jeho stejné koncentrace jako v krevní plazmě. Tento distribuční objem vyjde v litrech. Často se však udává distribuční objem vztažený na kg hmotnosti pacienta (pak má rozměr $L\ kg^{-1}$)⁵, viz tab. 1.2. Platí

$$V_d = \frac{\text{hmotnost léku}}{(\text{hm. koncentrace v plazmě}) \times (\text{hmotnost pacienta})}$$

Lék dobře rozpustný ve vodě, který navíc proniká buněčnými stěnami a na nic se neváže, bude rovnoměrně rozpuštěn v celém objemu vody v těle, tedy $V_d = 0.6\ L\ kg^{-1}$. Pokud lék neprochází do jiného objemu (např. intracelulárního prostoru) a rovněž pokud se např. v krevní plazmě na něco váže, je distribuční objem menší než tato hodnota. Naopak váže-li se lipofilní lék na tuky, klesne jeho hladina v séru a distribuční objem může být větší než $0.6\ L\ kg^{-1}$.

Jako příklad uvažujme nejjednodušší model s jedním kompartmentem. Lék je podán orálně a jeho vstřebávání můžeme aproximovat kinetikou prvního řádu s rychlostní konstantou k_1 . Eliminace léku nechť je popsána také kinetikou prvního řádu s konstantou k_2 (v jiných případech může být vhodná kinetika nultého řádu, kinetika Michaelise–Mentenové aj.).

⁵Ve fyzikální chemii by se taková veličina správně jmenovala specifická



Obrázek 1.5: Průběh koncentrace léku v plazmě při opakovaném podávání léku v modelu, kdy absorpce i eliminace jsou popsány kinetikou prvního řádu.

Podáme-li lék jednorázově, vypočteme počáteční koncentraci

$$c_{A0} = \frac{\text{hmotnost léku}}{(\text{hmotnost pacienta}) \times V_d}$$

a aplikujeme rovnici (1.7), kde c_B udává koncentraci léku v těle (v plazmě).

Mnoho léků se podává opakovaně, zpravidla v pravidelných intervalech po jistém τ_a . Zajímá nás, jaká bude hladina v průběhu času a jak často musíme lék podávat, aby se koncentrace v čase příliš neměnila. Pokud je náš model lineární, tj. pokud všechny reakce jsou prvního řádu, platí, že všechny příspěvky můžeme sečíst. Podejme první dávku v čase 0, druhou v čase τ_a , třetí v čase $2\tau_a$, atd. až k -tou v čase $(k-1)\tau_a$. V čase τ , $\tau \leq (k-1)\tau_a$

(resp. také $\tau \geq k\tau_a$, pokud $(k+1)$ -tou dávkou podáme v čase $k\tau_a$), bude koncentrace rovna

$$c(\tau) = c_B(\tau - (k-1)\tau_a) + c_B(\tau - (k-2)\tau_a) + \dots + c_B(\tau - 2\tau_a) + c_B(\tau - \tau_a) + c_B(\tau)$$

kde $c_B(\tau)$ je dáno rov. (1.7) (příp. (1.8) pro $k_1 = k_2$) a příspěvky jsme seřadili od největšího k nejmenšímu. Pokud lék podáváme dlouhou dobu v pravidelných intervalech, můžeme počítat do nekonečna (v minulosti) resp. provést limitu $k \rightarrow \infty$. Označme dobu, která uplynula od minulého podání léku jako $\tau_1 = \tau - (k-1)\tau_a$. Výše uvedenou řadu napíšeme v argumentu τ_1 , $0 \leq \tau_1 \leq \tau_a$, jako

$$c(\tau_1) = c_B(\tau_1) + c_B(\tau_1 + \tau_a) + c_B(\tau_1 + 2\tau_a) + \dots$$

protože minulý lék byl podán před τ_1 , předminulý před $\tau_1 + \tau_a$, atd. Po dosazení z (1.7) resp. (1.8) dostaneme pomocí vzorce pro součet nekonečné geometrické řady⁶

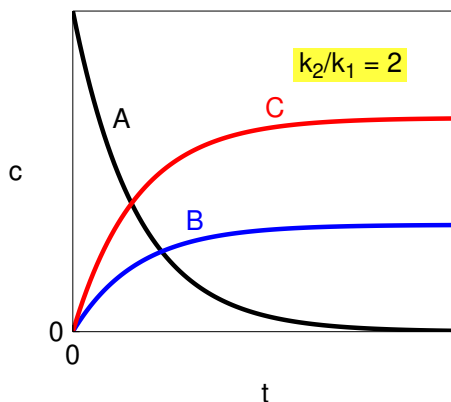
$$\begin{aligned} c(\tau_1) &= \frac{k_1 c_{A0}}{k_2 - k_1} \left[\frac{e^{-k_1 \tau_1}}{1 - e^{-k_1 \tau_a}} - \frac{e^{-k_2 \tau_1}}{1 - e^{-k_2 \tau_a}} \right] \text{ pro } k_1 \neq k_2 \\ &= \frac{k_1 c_{A0} e^{-k_1 \tau_1}}{1 - e^{-k_1 \tau_a}} \left[\tau + \frac{\tau_a e^{-k_1 \tau_a}}{1 - e^{-k_1 \tau_a}} \right] \text{ pro } k_1 = k_2 \end{aligned}$$

Numrický příklad vidíte na obr. 1.5 červeně.

1.3.2 Boční (paralelní, rozvětvené) reakce

Větvení reakcí či reakce několika nezávislými cestami je běžné a často nežádoucí (vznik látek, o které nestojíme). O bočních, paralelních či též kompetitivních reakcích mluvíme tehdy, reaguje-li výchozí látka několika cestami, termín konkurenční reakce je obvykle používán pro typ $A + B \rightarrow P$, $A + C \rightarrow P$. O větvení mluvíme, jsou-li cesty součástí delšího

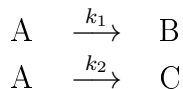
⁶ $\sum_{i=0}^{\infty} q^i = 1/(1-q)$ pro $|q| < 1$



Obrázek 1.6: Závislost koncentrace na čase u bočních reakcí prvního řádu, $A \xrightarrow{k_1} B$, $A \xrightarrow{k_2} C$

sledu reakcí, větve se případně mohou i sejít; kombinace následných reakcí s větvením je běžná v radioaktivních rozpadoých řadách.

Jako jednoduchý příklad si vyberme látku A reagující na dva různé produkty s tím, že obě reakce jsou stejného řádu:



Na začátku nechť je ve směsi pouze látka A. Poměr rychlostí přibývání obou produktů je roven $\frac{dc_C}{d\tau} : \frac{dc_B}{d\tau} = k_2 : k_1$ a nemění se v čase. Proto jsou v témže poměru i koncentrace látek,

$$c_C : c_B = k_2 : k_1 \quad (1.9)$$

Tento tzv. **Wegscheiderův princip** platí pouze tehdy, jsou-li obě rovnice stejného řádu.

Nyní pro jednoduchost předpokládejme, že obě rovnice jsou prvního řádu; postup pro

jiný řád je obdobný. Kinetické rovnice jsou

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1c_A - k_2c_A$$

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_1c_A$$

$$\frac{dc_C}{d\tau} = k_2c_A$$

Řešení první rovnice pro počáteční podmínky $c_A(0) = c_{A0}$ je

$$c_A = c_{A0}e^{-(k_1+k_2)\tau}$$

Počáteční podmínky pro látky B a C jsou $c_B(0) = 0$, $c_C(0) = 0$. Koncentrace látek B a C získáme bez integrace z bilance

$$c_A + c_B + c_C = c_{A0}$$

a z Wagscheiderova principu (1.9) (dvě rovnice pro dvě neznámé koncentrace). Vyjde

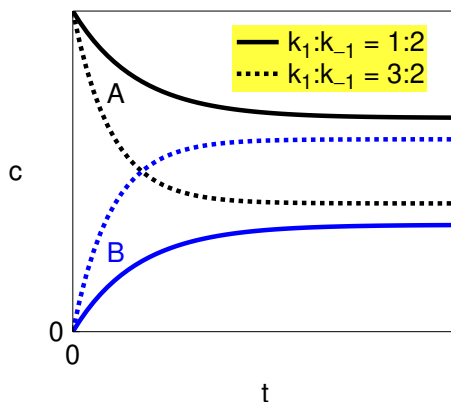
$$c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}]$$

$$c_C = c_{A0} \frac{k_2}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}]$$

1.3.3 Vratné (protisměrné) reakce a zákon působení aktivních hmot

Jako příklad nejprve uvažujme dvě reakce prvního řádu a tím, že na začátku je ve směsi jen látka A





Obrázek 1.7: Závislost koncentrace na čase u vratných reakcí prvního řádu, $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$

Kinetická rovnice je

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A + k_{-1} c_B$$

Počáteční podmínky jsou $c_A(0) = c_{A0}$, $c_B(0) = 0$. Abychom mohli rovnici řešit, musíme vyjádřit jednu koncentraci pomocí druhé z bilance, např. ve tvaru

$$c_B = c_{A0} - c_A$$

čímž dostaneme rovnici

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A + k_{-1}(c_{A0} - c_A)$$

Tuto rovnici lze řešit separací proměnných. Řešení je

$$c_A = \frac{c_{A0}}{k_1 + k_{-1}} \left[k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})\tau} + k_{-1} \right]$$

viz obr. 1.7. Vidíme, že s postupujícím časem se koncentrace blíží limitním hodnotám – nastává stav chemické rovnováhy. Protože $e^{-\infty} = 0$, platí

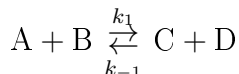
$$\begin{aligned}\lim_{\tau \rightarrow \infty} c_A &= \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} c_{A0} \\ \lim_{\tau \rightarrow \infty} c_B &= \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} c_{A0}\end{aligned}$$

a proto také

$$\frac{c_B(\infty)}{c_A(\infty)} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

K není ovšem nic jiného než rovnovážná konstanta pro reakci (1.10) (v aproximaci neko-
nečného zředění, tj. s jednotkovými aktivitními koeficienty).

Tento výsledek ještě zobecníme. Nechť obě reakce v



jsou 1. řádu (resp. elementární – viz dále). Kinetická rovnice je

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A c_B + k_{-1} c_C c_D$$

K rovnováze dojde, když se koncentrace látek (stačí uvažovat jednu látku, např. A) nemění, tedy

$$\frac{dc_A}{d\tau} = 0$$

po dosazení do kinetické rovnice dostaneme podmínku rovnováhy

$$\frac{c_C c_D}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad (1.11)$$

kde K je rovnovážná konstanta reakce (1.10).

To je **Guldbergův–Waageův** zákon z r. 1864 o „aktivním působení hmoty“ nebo „působení aktivních hmot“. Při jeho odvození byl použit poměrně přirozený předpoklad, že „dvakrát větší koncentrace má dvakrát větší účinek“. V kurzu Fyzikální chemie I jste však stejnou rovnici odvodili značně složitým postupem. Nejprve jste se učili druhý termodynamický zákon a zavedli pojem entropie. Pak jste definovali Gibbsovu energii z entalpie a entropie, $G = H - TS$. Chemický potenciál jste definovali jako parciální molární Gibbsovu energii, $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_j (j \neq i)}$; chemický potenciál vyjadřuje schopnost molekuly typu i konat práci, je to ale „logaritmická“ veličina, a proto jste definovali aktivitu (vzhledem ke zvolenému standardnímu stavu) jako $a_i = \exp[(\mu_i - \mu_i^\circ) / RT]$. Pak jste odvodili rovnici (1.11), jen místo koncentrací byly v rovnici aktivity. Zbývalo porovnat aktivity a koncentrace (příp. molární zlomky či jiné vyjádření složení, podle zvoleného standardního stavu). To jste učinili, pokud si dobře vzpomínáte, výpočtem směšovací entropie ideálních plynů; úvahu lze rozšířit i na kapaliny a pevné látky, pokud se molekuly navzájem tak dobře mísí, že „molekula 1 nepozná, jestli je obklopena molekulami 1 nebo 2“. Z ideální směšovací entropie dostaneme G , pak μ_i a nakonec $a_i = c_i / c^{\text{st}}$, načež platí (1.11). Výhodou obecnějšího postupu je, že takto rovnovážnou konstantu rovnou vypočteme z termodynamických veličin, $K = \exp(-\Delta_r G_m^\circ / RT)$.

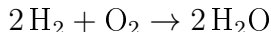
Pamatujte

Naučte se napsat kinetické rovnice a alespoň v nejjednodušších případech (podle toho, jakou známku chcete) je zintegrovat. U složitějších případů si projděte grafy a snažte se pochopit, proč která látka přibývá či ubývá, jaké jsou limitní koncentrace pro $\tau \rightarrow \infty$ a jaké jsou v této limitě poměry koncentrací látek, zda je zachována bilance (např. konstantní součet koncentrací), aj.

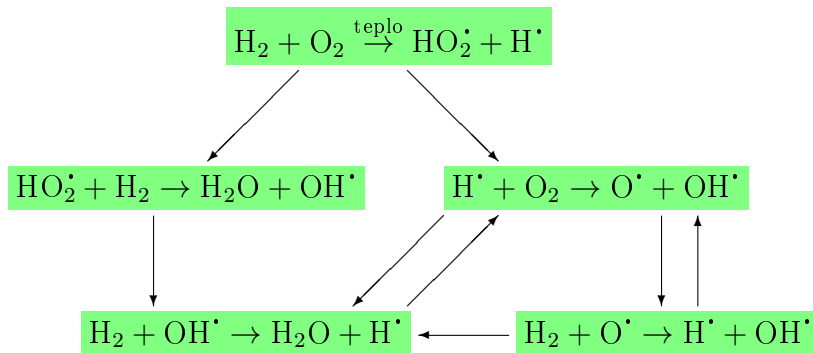
1.4 Mechanismy chemických reakcí

1.4.1 Úvod

Všichni znáte rovnici výbuchu třaskavého plynu (směs dvou dílů vodíku a jednoho dílu kyslíku)



Tato stechiometricky správná rovnice však neznamená, že by se srazily dvě molekuly vodíku s jednou molekulou kyslíku a z místa reakce vyletěly dvě molekuly vody. Skutečný průběh reakce je jiný. Nejprve se vytvoří (např. tepelnou aktivací – vodík zapálíme) radikály, které dále reagují a po zreagování na energeticky nižší fragmenty se obnoví resp. ještě rozmnoží. Zjednodušený mechanismus výbuchu třaskavého plynu je



Jednotlivé reakce v tomto schématu jsou **elementární**; např. první reakce znamená, že z místa srážky molekul H_2 a O_2 odletí dva radikály. Celé takové schéma se nazývá **mechanismus reakce**. Elementární reakce je reakce, jejíž stechiometrický zápis vystihuje mechanismus.

Z hlediska počtu reagujících molekul rozlišujeme

- Reakce **monomolekulární**, při kterých reaguje na produkt(y) jedna molekula. Jedná se o různé rozklady (např. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$) a izomerace (butan $\rightarrow$ isobutan), patří sem také radioaktivní rozpad.
- Reakce **bimolekulární**, při kterých se srazí dvě molekuly. To je nejobvyklejší typ, např. $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CN}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{Cl}^\bullet$.
- Reakce **trimolekulární**, např.



Zde N_2 odnáší přebytečnou energii, protože ozon vzniklý přímou reakcí atomárního kyslíku s molekulárním by byl v tak vzbuzeném stavu, že by se opět okamžitě rozpadl. Jiným příkladem jsou mezihvězdná mračna, která jsou složena téměř výhradně z atomárního vodíku, protože dva volné atomy (radikály $\text{H}^\bullet$) nemohou reagovat; teprve v oblasti obohacené prachem z výbuchů supernov najdeme molekuly vodíku (a další).

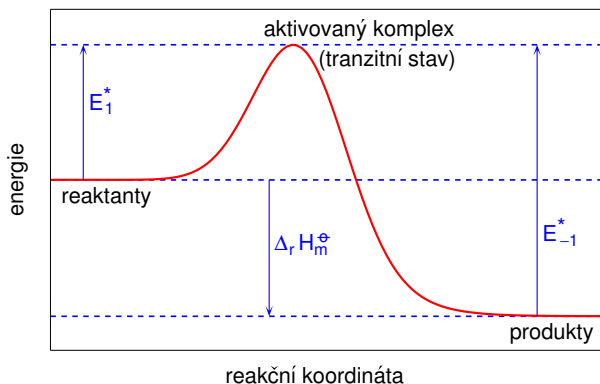
1.4.2 Závislost rychlosti reakce na teplotě

Svante Arrhenius navrhl r. 1889 rovnici pro závislost rychlostní konstanty na teplotě ve tvaru

$$k = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

kde E^* je aktivační energie (často se značí i E_a) a A je předexponenciální faktor. Byl veden jednak analogií s van 't Hoffovou rovnicí pro závislost rovnovážné konstanty na teplotě, kterou můžeme použít na poměr rychlostních konstant

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT}\right) = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_1 \exp\left(-\frac{E_1^*}{RT}\right)}{A_2 \exp\left(-\frac{E_{-1}^*}{RT}\right)}$$



Obrázek 1.8: Schematické znázornění reakční koordináty

jednak nově vzniklou statistickou termodynamikou, která praví, že pravděpodobnost nalezání stavu s molární energií E je úměrná $\exp(-E/RT)$, viz (4.12); zde musí mít molekuly alespoň aktivační energii, aby mohly zreagovat.

Jiný pohled na Arrheniovu rovnici dává tzv. kinetická teorie plynů. V nejjednodušším modelu reakce $2A \rightarrow P$ předpokládáme, že molekuly jsou kulaté a tvrdé a že zreagují, pokud při srážce mají více kinetické energie⁷ než E^* . Pro reakční rychlost tak vyjde vztah (viz Dodatek 15.5)

$$\frac{dc_A}{d\tau} = k(T) c_A^2, \quad k(T) = 2N_A \sigma \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right)$$

(σ je účinný průřez a M molární hmotnost), což se od Arrheniovy rovnice liší jen členem $\propto T^{1/2}$ pouze mírně závislým na teplotě.

Pro hlubší pochopení toho, co se děje při chemické reakci, zavedme pojem **(hyper)plocha potenciální energie** (angl. *Potential Energy Surface*, PES). Ta udává ener-

⁷Přesněji: vzhledem k těžišti a po opravě na složku rychlosti v případě necentrální srážky

gii soustavy atomů v závislosti na polohách všech atomových jader (při nejnižší energii elektronů). Např. pro dva atomy vodíku ve velké vzdálenosti je energie nulová, pokud je přiblížíme velmi blízko k sobě, bude energie velká a kladná. Pro vzdálenost protonů 74 pm (rovnovážná délka vazby H_2) má energie minimum.

Poznámka. Smysluplnost pojmu PES je umožněna tím, že elektrony jsou mnohem lehčí než atomová jádra, a proto se pohybují rychleji. Jádra můžeme tak aproximovat pevnými bodovými náboji, mezi nimiž pobíhají lehké elektrony. Energii molekuly pak můžeme získat řešením Schrödingerovy rovnice (pro elektrony). Výsledkem je energie molekuly jako funkce poloh všech jader. Této apoximaci se říká Bornova–Oppenheimerova.

Pro složité molekuly jakož i reagující molekuly je PES funkcí mnoha (totiž $3N$, kde N je počet jader) souřadnic. K přiblížení pojmu si představme krajinu. Molekuly zde představují minima energie, tedy řekněme bezodtoká jezera. Někde pod vodou v největší hloubce je absolutní minimum, ale molekula za nenulové teploty vibruje a vyskytuje se ve stavech okolo minima, tedy řekněme tam, kde je voda. Dejme tomu, že se chceme dostat do vedlejšího údolí, tj. změnit konfiguraci atomů (provést chemickou reakci). Nejméně námahy vynaložíme, pokud půjdeme přes sedlo. Sedlový bod má tu vlastnost, že jedním směrem se jde do jednoho údolí, opačným směrem do druhého údolí, a ve všech ostatních (kolmých) směrech do kopce. Kdybychom do sedla položili kuličku (a neexistovalo tření), bude v tzv. metastabilním stavu, dokud do ní nepatrně nestrčíme; v chemii tomu říkáme aktivovaný komplex nebo transitní stav. Na obr. 1.8 vidíte „výškový profil“ cesty z jednoho minima do druhého přes sedlo; říkáme mu reakční koordináta. Aktivovaný komplex můžeme brát (v souladu s původní myšlenkou van 't Hoffa) jako cosi, co může existovat po dostatečně dlouhou dobu, abychom mohli studovat jeho rovnováhu s ostatními stavy (reaktanty a produkty).

Rozpracováním této myšlenky za použití kvantové mechaniky odvodil H. Eyring rovnici

$$k = (RT/N_A h) \exp(-[G_m^\ddagger - G_m^{\text{vých}}]/RT)$$

Opět, hlavní část rozdílu Gibbsových energií v exponenciále je E^* a hlavní část teplotní

závislosti je v Arrheniově faktoru⁸.

Z výše uvedených úvah vyplývá, že aktivační energie elementární reakce je vždy nezáporná a že rychlost reakce s teplotou neklesá⁹. U složitějšího sledu reakcí může rychlost reakce s teplotou klesat, což lze popsat zápornou efektivní „aktivační energií“.

1.4.3 Řešení mechanismů

Studium mechanismů chemických reakcí se skládá ze dvou úloh. První je navržení mechanismu. Druhou úlohou je ověření mechanismu. Je třeba nejprve vyřešit soustavu kinetických rovnic a zjistit, zda řešení je v souladu s kinetickými daty. Kromě toho se obvykle žádá, aby řešení bylo v analytickém tvaru a aby se v něm nevyskytovaly koncentrace nestálých (běžnými metodami neměřitelných) meziproductů.

Při studiu mechanismů používáme následující symboly a pojmy. $A^\cdot$ je **radikál**, tj. atom či molekula s nepárovým elektronem (nebo více nepárovými elektrony)¹⁰. A^* značí **aktivovanou molekulu**, tedy molekuly v nějakém vyšším energetickém stavu (např. vibračním); molekula je buď v lokálním energetickém stavu nebo se okolo něj pohybuje (vibruje), ale malou změnou energie nepřejde na jiný stav (nezreaguje). Aktivovaný komplex alias tranzitní stav se značí $AB^\ddagger$ (příp. $AB^\#$ aj.).

Při řešení mechanismů používáme několik zjednodušení

Řídícím dějem nazýváme takový fyzikálně chemický proces¹¹, který má rozhodující vliv na rychlost vzniku konečných produktů. Je to obvykle buď nejrychlejší, nebo nejpomalejší z reakcí vystupujících v navrženém mechanismu. Například u bočních reakcí je řídícím dějem nejrychlejší reakce. Spotřebuje výchozí látky dříve, než se konkurenční reakce stačí rozběhnout. U následných reakcí je řídícím dějem naopak nejpomalejší reakce.

⁸Na teplotě zde závisel i Gibbsovy energie

⁹Nulovou aktivační energii a rychlostní konstantu nezávislou na teplotě má radioaktivní rozpad

¹⁰Přísně vzato je O_2 také radikál, protože má dva nepárové elektrony, ve schématu hoření to však nevyznačujeme, protože není příliš reaktivní

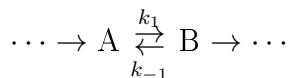
¹¹Nemusí nutně jít o chemickou reakci, může to být i fyzikální děj, např. difuze

Princip ustáleného stavu nachází uplatnění u mechanismů, v nichž vystupují nestálé meziprodukty. Princip je založen na předpokladu, že koncentrace nestálých meziproduktů krátce po začátku reakce nabudou hodnot, které se prakticky již dále nemění. To matematicky vyjádříme vztahem

$$\frac{dc_{\text{meziprodukt}}}{d\tau} = 0$$

Na základě této rovnice (či rovnic) spočítáme neznámou koncentraci meziproduktu.

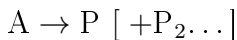
Princip předřazené rovnováhy použijeme u mechanismů, které obsahují vratnou reakci; zároveň se musí rovnováha ustalovat rychle (obě rychlostní konstanty ve vratné reakci musí být velké ve srovnání s rychlostmi jiných reakcí). Princip předřazené rovnováhy lze odvodit z principu ustáleného stavu obdobně jako rov. (1.11). Máme-li tak v sérii reakcí někde např. reakci



(s velkými k_1, k_{-1}), víme, že $c_{\text{B}}/c_{\text{A}} = k_1/k_{-1}$.

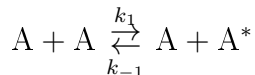
1.4.4 Lindemannův mechanismus

Lindemannův (nebo také Lindemannův–Hinshelwoodův) mechanismus popisuje homogenní reakce v plynné fázi typu

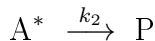


Tyto reakce se řídí zpravidla kinetikou prvního řádu – zdánlivě se jedná o monomolekulární přeměnu. Nicméně za velmi nízkých tlaků je pozorován druhý řád, jak by odpovídalo představě, že se musí srazit dvě molekuly A, aby vznikl produkt.

Mechanismus předpokládá, že při nepružné srážce dvou molekul dojde k aktivaci (převedení do vzbuzeného stavu) jedné z obou reagujících molekul, viz reakce $\xrightarrow{k_1}$



Aktivovaná molekula může svou přebytkovou energii ztratit další srážkou s obyčejnou molekulou A, viz zpětná reakce $\xleftarrow{k_{-1}}$. Nedojde-li včas k takové srážce, rozpadá se aktivovaná molekula samovolně na produkt(y):



Pro řešení mechanismu aplikujeme princip ustáleného stavu na aktivovanou molekulu A^* , která se vyskytuje v malé koncentraci. Kinetická rovnice je

$$\frac{dc_{A^*}}{d\tau} = k_1 c_A^2 - k_{-1} c_A c_{A^*} - k_2 c_{A^*} \stackrel{!}{=} 0$$

což se má rovnat nule. Z rovnice vypočteme

$$c_{A^*} = \frac{k_1 c_A^2}{k_{-1} c_A + k_2}$$

Rychlost přírůstku produktu je

$$\frac{dc_B}{d\tau} = k_2 c_{A^*} = k_2 \frac{k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}$$

Rychlost úbytku reaktantu je (uvědomte si, že při reakci $\xrightarrow{k_1}$ ubudou dvě molekuly A a přibude jedna, tedy celkem ubude jedna, a opačně u zpětné reakce)

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_A^2 + k_{-1} c_A c_{A^*} = -k_2 \frac{k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}$$

Vyšlo samozřejmě až na znaménko to samé jako při výpočtu z $\frac{dc_B}{d\tau}$. To je přímý důsledek toho, že c_{A^*} je v ustáleném stavu.

Výsledná kinetická rovnice nemá řád (není ve tvaru součinu koncentrací). Nicméně platí-li $k_{-1}c_A \gg k_2$, což nastane za běžných tlaků, přejde rovnice na

$$\frac{dc_B}{d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}c_A$$

což je rovnice prvního řádu (ve shodě s experimentem). Naopak pro $k_{-1}c_A \ll k_2$ (nízké tlaky) dostaneme druhý řád

$$\frac{dc_B}{d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_1c_A^2$$

Příklady reakcí řídicích se Lindemannovým mechanismem jsou některé izomerace (cyklopropan $\rightarrow$ propen), reakce $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3^*$ nebo rozklad azomethanu (dimethyl diazenu) $CH_3-N=N-CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$.

1.4.5 Řetězové reakce

Řetězová reakce je takový sled reakcí, kde reaktivní meziproduct (typicky radikál) vyvolává další reakce, takže dochází ke kladné zpětné vazbě. Rozlišujeme reakce s rozvětveným řetězcem (viz příklad hoření vodíku v kyslíku) a reakce s nerozvětveným řetězcem, kde se periodicky opakují určité kroky (příklady viz dále).

U řetězových reakcí rozlišujeme tři stádia:

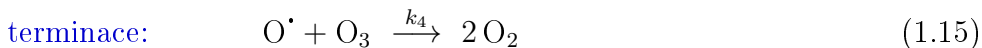
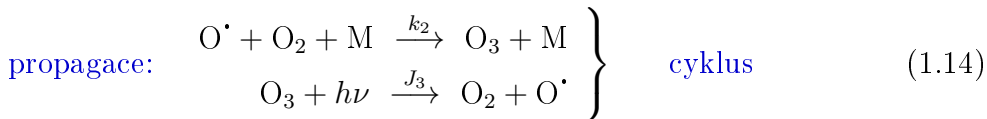
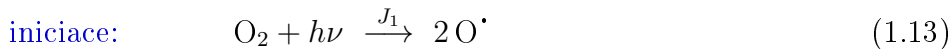
- **Iniciace**, kdy vznikají reaktivní meziproducty. Typický je vznik radikálů působením peroxidů (např. při radikálové polymeraci), fotoiniciace (světlem, zpravidla v UV oblasti) či tepelná (termická) iniciace.
- Následuje **propagace**, tedy opakování sledu reakcí s obnovením reaktivních meziproductů. **Kinetickou délkou řetězce** nazýváme průměrný počet cyklů, než dojde k terminaci.

- **Terminace** je ukončení řetězce, např. rekombinací dvou radikálů, nárazem na stěnu, inhibicí (vznikem stabilního radikálu) aj.

Typickými v praxi využívanými řetězovými reakcemi jsou polymerace. Mohou být radikálové (na konci rostoucího řetězce se obnovuje radikál), z roztoku katalyzované kyselé či zásadité aj. Radikálové řetězové reakce mají význam v atmosférické chemii, jak uvidíme v následujícím příkladu.

Ozonová vrstva

Ozonová vrstva ve stratosféře nás chrání před škodlivým UVB zářením (v rozsahu vlnových délek $\lambda = 280\text{--}315\text{ nm}$). Zjednodušené schéma tvorby ozonu ve stratosféře je následující¹²



V první reakci jsme zapsali J_1 místo k_1 , protože je to **fotochemická reakce**, jejíž rychlost závisí na intenzitě záření, v tomto případě v UV oboru. Hodnota J_1 je velmi malá, protože pohlcení fotonu je zde tzv. zakázaný přechod (zakázaný neznámá, že k němu nemůže vůbec dojít, jen je pravděpodobnost malá) a nadto je potřebná energie již v oblasti malých intenzit ve slunečním spektru. Ve dvou následujících reakcích dochází k propagaci. Symbol M označuje libovolnou molekulu, která odnáší přebytečnou energii, viz (1.12). Druhá reakce propagace je také fotochemická, zde je ale J_3 větší (přechod není zakázaný).

Předpokládáme, že známe rychlostní konstanty i koncentrace M a O_2 ; koncentrace kyslíku je přitom mnohem větší než $\text{O}^\bullet$ a O_3 , takže ji budeme považovat za známou

¹²Zellner R, *J. Anal. Chem* **340**, 627 (1991)

konstantu. Ve schématu máme dvě reaktivní látky, jejichž stacionární koncentrace (budou malé) hledáme, $O^\bullet$ a O_3 . Napišme si pro ně kinetické rovnice:

$$\frac{d[O^\bullet]}{d\tau} = 2J_1[O_2] - k_2[M][O^\bullet][O_2] + J_3[O_3] - k_4[O^\bullet][O_3] \quad (1.16)$$

$$\frac{d[O_3]}{d\tau} = k_2[M][O^\bullet][O_2] - J_3[O_3] - k_4[O^\bullet][O_3] \quad (1.17)$$

Podle principu ustáleného stavu se obě derivace mají rovnat nule. Pokud obě rovnice sečteme, dostaneme

$$2J_1[O_2] - 2k_4[O^\bullet][O_3] = 0$$

a po dosazení za $[O^\bullet]$ do první nebo druhé rovnice máme

$$k_2[M] \frac{J_1[O_2]}{k_4[O_3]} [O_2] - J_3[O_3] - J_1[O_2] = 0 \quad (1.18)$$

To vede ke kvadratické rovnici pro $[O_3]$. Pokud si však uvědomíme, že J_1 je velmi malé, můžeme poslední člen zanedbat¹³. Z rov. (1.18) bez posledního členu pak spočteme hledanou stacionární koncentraci ozonu:

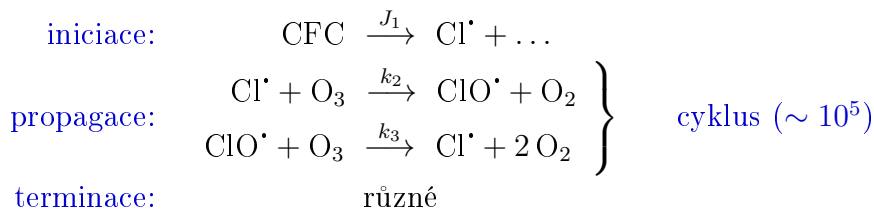
$$[O_3] = [O_2] \sqrt{\frac{J_1 k_2 [M]}{J_3 k_4}} \quad (1.19)$$

Koncentrace ozonu je tedy dána dynamickým stacionárním stavem.

Z technického hlediska je zajímavé, že jsme dostali parciální řád reakce 1/2 (vzhledem k inertnímu plynu). Neceločíselné řády reakcí, které někdy pozorujeme, naznačují řetězový mechanismus reakce.

¹³Po použití výsledku (1.19) získáme předpoklad v ekvivalentním tvaru $J_1 k_4 \ll J_3 k_2 [M]$; pro ověření je potřeba podrobnější analýza a znalost velikostí jednotlivých konstant. Důsledkem předpokladu je však také to, že kinetická délka řetězce je velmi velká – reakce se vrtí v cyklu a jen občas přiběhne nový radikál z iniciace či ubýde terminací.

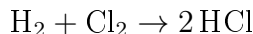
Ve výše uvedeném schématu kyslíkový radikál nejen vede ke vzniku ozonu, ale také ho může zničit podle reakce (1.15). Pokud obohatíme atmosféru látkami snadno tvořícími radikály, může docházet k ničení ozonové vrstvy. Zvláště významnými jsou chlorované a fluorované uhlovodíky (CFC, *chlorofluorocarbon*), které po UV ozáření uvolňují chlorový radikál. Zjednodušené schéma ničení ozonu je opět řetězová reakce:



Protože mechanismy odstranění $\text{Cl}^\bullet$ z atmosféry jsou málo účinné (rekombinace, reakce na HCl na povrchu ledu aj.), je jedna molekula CFC schopna zničit mnoho molekul ozonu. Proto je nyní výroba CFC omezena a v případě nenahraditelného použití se vyžaduje recyklace.

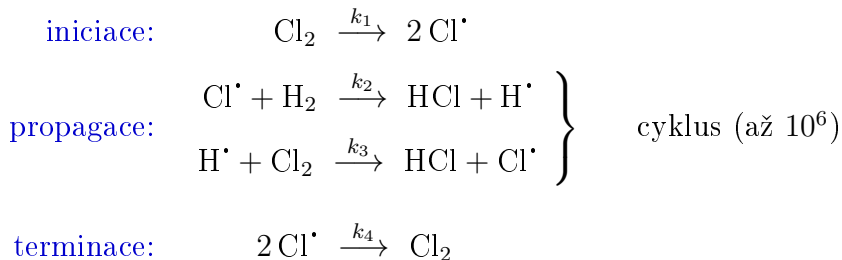
Reakce vodíku s chlorem (jen MIKRO)

Učebnicovým příkladem řetězové reakce je tepelně iniciovaná reakce vodíku a chloru¹⁴. Souhrnná reakce je



¹⁴Tuto reakci lze iniciovat i světlem – balonek naplněný směsí vodíku a chloru po ozáření UV záření vybuchne

Podstatné kroky mechanismu jsou následující



Povšimněte si, že při tepelné iniciaci disociuje molekula chloru, protože vazba v molekule Cl_2 je slabší než ve vodíku. Do cyklu propagace vstupuje radikál chloru. Výsledkem reakce s H_2 je vznik atomárního vodíku (radikálu). Radikál vodíku reakcí s molekulou chloru obnoví chlorový radikál. A tento proces se neustále opakuje. Kinetická délka řetězce je zde impozantní, až 10^6 .

K terminaci řetězce dochází nejčastěji reakcí mezi dvěma radikály chloru, které jsou méně reaktivní než vodíkové, a je jich proto více.

Pro řešení mechanismu si nejprve napíšeme kinetické rovnice pro oba radikály

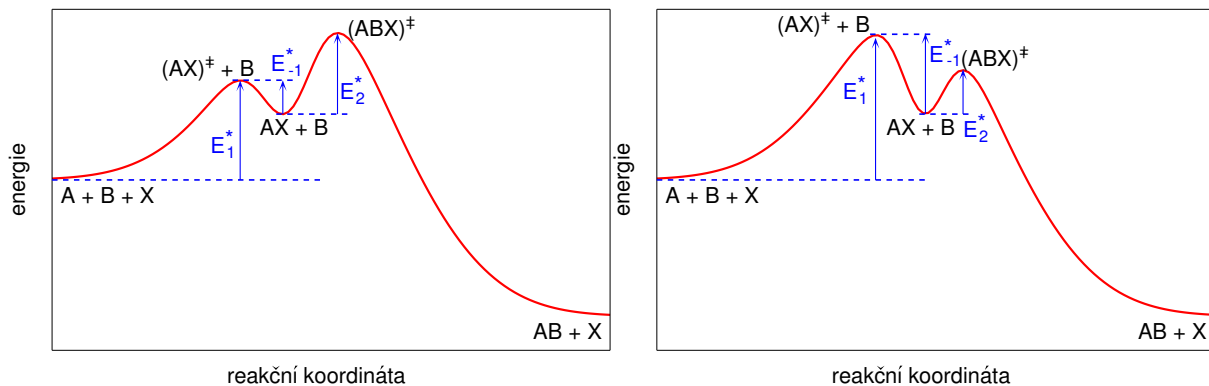
$$\begin{aligned}
 \frac{dc_{\text{Cl}^\bullet}}{d\tau} &= 2k_1c_{\text{Cl}_2} - k_2c_{\text{Cl}^\bullet}c_{\text{H}_2} + k_3c_{\text{H}^\bullet}c_{\text{Cl}_2} - 2k_4c_{\text{Cl}^\bullet}^2 \stackrel{!}{=} 0 \\
 \frac{dc_{\text{H}^\bullet}}{d\tau} &= \phantom{2k_1c_{\text{Cl}_2}} + k_2c_{\text{Cl}^\bullet}c_{\text{H}_2} - k_3c_{\text{H}^\bullet}c_{\text{Cl}_2} \stackrel{!}{=} 0
 \end{aligned} \tag{1.20}$$

Obě rychlosti se podle principu ustáleného stavu mají rovnat nule. Po sečtení obou rovnic dostaneme

$$0 = 2k_1c_{\text{Cl}_2} - 2k_4c_{\text{Cl}^\bullet}^2 \Rightarrow c_{\text{Cl}^\bullet} = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}c_{\text{Cl}_2}}$$

Rychlost vzniku produktu je

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{d\tau} = k_2c_{\text{Cl}^\bullet}c_{\text{H}_2} + k_3c_{\text{H}^\bullet}c_{\text{Cl}_2} = 2k_2c_{\text{Cl}^\bullet}c_{\text{H}_2}$$



Obrázek 1.9: Reakční koordináta pro katalyzované reakce. **Vlevo:** meziprodukt AX Arrheniova typu, $E_{-1}^* < E_2^*$: snadno se vytvoří AX, protože kopec $(AX)^\ddagger$ je nízký, ale je nesnadné překonat druhý kopec $(ABX)^\ddagger$. **Vpravo:** meziprodukt AX van't Hoffova typu, $E_{-1}^* > E_2^*$: nesnadno se vytvoří $(AX)^\ddagger$, protože kopec $(AX)^\ddagger$ je vysoký, ale je snadné překonat druhý kopec $(ABX)^\ddagger$

kde jsme použili rovnici (1.20) (a zjistili, že oběma kanály vzniká HCl stejně rychle – musí to tak být z důvodu balance obou radikálů). Po dosazení za $c_{Cl\cdot}$ dostaneme

$$\frac{dc_{HCl}}{d\tau} = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} c_{H_2} \sqrt{c_{Cl_2}}$$

Vidíme, že zjevný (a měřitelný) řád reakce vzhledem k chloru je polovina. To je přímý důsledek cyklu o délce 2 v reakčním mechanismu.

1.4.6 Homogenní katalýza (jen MIKRO)

Katalyzované reakce představují další skupinu reakcí, u kterých je velmi důležitá znalost jejich mechanismu. O heterogenní katalýze se zmíníme v části o adsorpci, zde uvažujeme homogenně katalyzovanou reakci



kde X značí katalyzátor. Mechanismus reakce může být následující. Reaktant A vytvoří s katalyzátorem nejprve meziprodukt AX



Jedná se o reaktivní meziprodukt, který může reagovat s látkou B



Uvolněná molekula katalyzátoru pak může opět reagovat s další molekulou A. K řešení mechanismu použijeme opět princip ustáleného stavu

$$\frac{dc_{AX}}{d\tau} = k_1 c_A c_X - k_{-1} c_{AX} - k_2 c_B c_{AX} \stackrel{!}{=} 0$$

z něhož vypočteme c_{AX} . Po dosazení c_{AX} do kinetické rovnice pro A nebo AB dostaneme

$$\frac{dc_{AB}}{d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 c_X}{k_{-1} + k_2 c_B} c_A c_B$$

Katalyzátor je obvykle málo nasycený, takže můžeme předpokládat, že $c_{AX} \ll c_X$ a $c_X \approx c_{X0}$ (neboli k_1 je „velmi malé“, přesněji $k_1 c_A \ll k_{-1} + k_2 c_B$). Aproximuje tedy

$$\frac{dc_{AB}}{d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau} \approx \frac{k_1 k_2 c_{X0}}{k_{-1} + k_2 c_B} c_A c_B$$

Poznámka. Pokud by neplatil předpoklad $c_X \approx c_{X0}$, tedy katalyzátor by byl blízko nasycenosti (to je typické pro enzymatické reakce), museli bychom vzít v úvahu i bilanci katalyzátoru, $c_X + c_{AX} = c_{X0}$, a eliminovat c_{AX} a c_X . Vyšlo by

$$\frac{dc_{AB}}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 c_{X0}}{k_{-1} + k_2 c_B + k_1 c_A} c_A c_B$$

Rozeberme si nyní dva limitní případy. Platí-li $k_{-1} \gg k_2 c_B$, můžeme $k_2 c_B$ ve jmenovateli zanedbat a dostaneme

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{k_1 k_2 c_{X0}}{k_{-1}} c_A c_B$$

Reakce je prvního řádu vzhledem k A i B, celkem tedy druhého řádu. Stejný výsledek lze odvodit z principu předřazené rovnováhy, $K = k_1/k_{-1}$.

Výsledek lze pochopit i bez matematiky. Z nerovnosti vyplývá, že předrovnováha v (1.22) se ustavuje rychle, přičemž koncentrace meziprojektu je úměrná koncentraci A (1. řád). Meziprojekt má dost času reagovat s B, přičemž opět rychlost je úměrná koncentraci B.

Pokud budeme předpokládat, že předexponenciální faktory reakcí v Arrheniově vztahu jsou řádově stejné (přesněji $A_{-1} \approx c_B A_2$, protože rozměry rychlostních konstant jsou různé), dostaneme, že aktivační energie pro první zpětnou reakci je nižší než pro druhou reakci. (Zvýšení aktivační energie $\Rightarrow$ snížení rychlosti). Opět pomůže analogie s horami – přes menší kopec se dostaneme rychleji. Reakční koordináta je naznačena na obr. 1.9 vlevo. Tomuto typu meziprojektu se říká meziprojekt Arrheniova typu.

Naopak pro $k_{-1} \ll k_2 c_B$ vyjde

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_1 c_{X0} c_A$$

a reakce je prvního řádu. Zde je řídící první reakce; jakmile se vytvoří meziprojekt, okamžitě zreaguje dále na AB bez ohledu na koncentraci látky B (není-li extrémně nízká). Tomuto meziprojektu se říká meziprojekt van 't Hoffova typu.

Poznámka. Pro $k_1 c_A \gg k_2 c_B$, $k_1 c_A \gg k_{-1}$ (nasycený katalyzátor) dostaneme

$$\frac{dc_A}{d\tau} = -k_2 c_{X0} c_B$$

a reakce je prvního řádu (vzhledem k B).

Pamatujte

Při řešení mechanismů nejprve určíme, který děj je pro celkovou rychlost řídící. Napíšeme kinetické rovnice pro nestálé meziprodukty a aplikujeme princip ustáleného stavu, tj. rychlost změny koncentrace meziprojektu položíme rovnu nule, a vypočteme koncentraci meziprojektu. Někdy se též hodí princip předrovnováhy.

1.5 Mechanismus Michaelise a Mentenové

Mechanismus enzymově katalyzovaných reakcí byl objeven na začátku 20. století. Podle autorů je označován jako **mechanismus Michaelise a Mentenové**. Popisuje reakci výchozí látky (substrátu) S na produkt P za katalytického účinku enzymu E takto



kde ES je komplex enzymu se substrátem. Pro rychlost přírůstku koncentrace produktu platí

$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_2 c_{\text{ES}} \quad (1.25)$$

Koncentrace komplexu enzym–substrát (ES) není zpravidla experimentálně dostupná. Protože však enzymy jsou velmi účinné katalyzátory a je jich potřeba velmi málo, platí $c_{\text{ES}} < c_{\text{E0}} \ll c_{\text{S}}$. Toto velmi malé c_{ES} se nemůže ani rychle měnit s časem, platí tedy princip ustáleného stavu

$$\frac{dc_{\text{ES}}}{d\tau} = k_1 c_{\text{E}} c_{\text{S}} - k_{-1} c_{\text{ES}} - k_2 c_{\text{ES}} = 0$$

Odtud dostaneme

$$c_{\text{ES}} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_{\text{E}} c_{\text{S}} = \frac{c_{\text{E}} c_{\text{S}}}{K_{\text{M}}}$$

kde $K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$ se nazývá **Michaelisova konstanta**. Dosadíme za c_{ES} do rovnice (1.25) a dostaneme

$$\frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_2}{K_M} c_E c_S \quad (1.26)$$

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 $c_{E0} = c_E + c_{ES}$, lze napsat

$$c_E = c_{E0} - c_{ES} = c_{E0} - \frac{c_E c_S}{K_M} \implies c_E = \frac{c_{E0}}{1 + c_S/K_M} \quad (1.27)$$

Po dosazení do (1.26) dostaneme kinetickou rovnici pro přírůstek koncentrace produktu

$$\frac{dc_P}{d\tau} = k_2 \frac{c_{E0} c_S}{K_M + c_S} \quad (1.28)$$

Uvažujme případ, kdy koncentrace substrátu je vysoká a platí $c_S \gg K_M$. Potom můžeme K_M ve jmenovateli zlomku zanedbat a zjednodušit kinetickou rovnici na

$$-\frac{dc_S}{d\tau} = \frac{dc_P}{d\tau} = k_2 c_{E0} \quad (1.29)$$

Reakce je pak formálně nultého řádu vzhledem k substrátu S. Druhým krajním případem je $c_S \ll K_M$, tj. koncentrace substrátu je velmi nízká. Potom

$$\frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_2 c_{E0}}{K_M} c_S \quad (1.30)$$

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

$$v_{\max} = k_2 c_{E0}$$

která je, jak vyplývá z (1.29), rovna maximální rychlosti reakce (za přebytku substrátu). Měřit tedy můžeme pouze součin $k_2 c_{E0}$ a nepoznáme, jestli rychlost je dána účinnějším enzymem (větší k_2), jehož stačí méně (menší c_{E0}) nebo naopak. Dosazením dostaneme kinetické rovnice (1.28)–(1.30) v konečném tvaru

$$\frac{dc_P}{d\tau} = -\frac{dc_S}{d\tau} = \begin{cases} v_{\max} \frac{c_S}{K_M + c_S} & \text{obecně} \\ v_{\max} & c_S \gg K_M \\ \frac{v_{\max}}{K_M} c_S & c_S \ll K_M \end{cases} \quad (1.31)$$

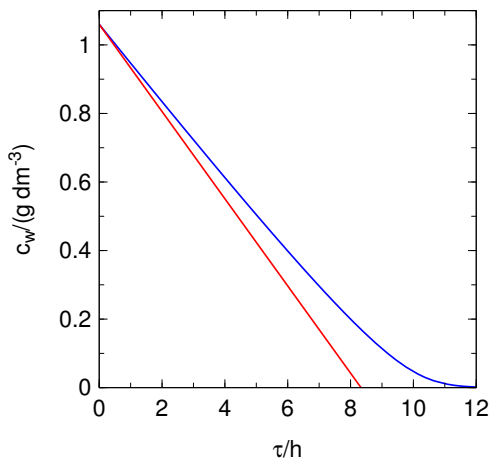
Obecnou rovnici Michaelise a Mentenové

$$-\frac{dc_S}{d\tau} = v_{\max} \frac{c_S}{K_M + c_S} \quad (1.32)$$

lze zintegrovat separací proměnných:

$$\begin{aligned} \frac{K_M + c_S}{v_{\max} c_S} dc_S &= d\tau \\ -\int_{c_{S0}}^{c_S} \left(\frac{K_M}{v_{\max} c_S} + \frac{1}{v_{\max}} \right) dc_S &= \int_0^\tau d\tau \\ \frac{K_M}{v_{\max}} \ln \frac{c_{S0}}{c_S} + \frac{1}{v_{\max}} (c_{S0} - c_S) &= \tau \end{aligned}$$

Z této rovnice lze snadno vypočítat čas potřebný k dosažení určité koncentrace substrátu. Z rovnice však nelze (pomocí elementárních funkcí) vyjádřit neznámou c_S jako funkci času – rovnici nutno řešit numericky.



Obrázek 1.10: Odbourávání alkoholu mechanismem Michaelise a Mentenové v organismu pro $v_{\max} = 0.12 \text{ g dm}^{-3} \text{ hod}^{-1}$ a $K_M = 0.06 \text{ g dm}^{-3}$ (gramy alkoholu na litr tělesných tekutin). Počáteční část křivky je prakticky lineární (aproximace reakcí nultého řádu, - - -), pro velmi nízké koncentrace (konec křivky —) přejde v klesající exponenciálu (reakce 1. řádu)

Jako příklad je na obr. 1.10 uveden průběh odbourávání alkoholu v krvi (bez uvažování procesu vstřebávání po vypití alkoholického nápoje), který se řídí kinetikou Michaelise a Mentenové. Michaelisova konstanta je však tak malá, že pro prakticky významné koncentrace (nad 0.2 l^{15}) lze s dostatečnou přesností předpokládat lineární vztah (nultý řád) daný $v_{\max}$ (čárkovaná přímka).

¹⁵Běžně udávaná hodnota alkoholu v krvi je většinou hmotnostní zlomek v l, používá se i hmotnostní koncentrace v g/L, což je číselně o 6 % více. Pro objemový zlomek platí 1 obj.l = 0.8 hm.l. Při stanovení obsahu alkoholu v dechu se může používat jednotka mg/L (alkoholu na litr vydechaného vzduchu)

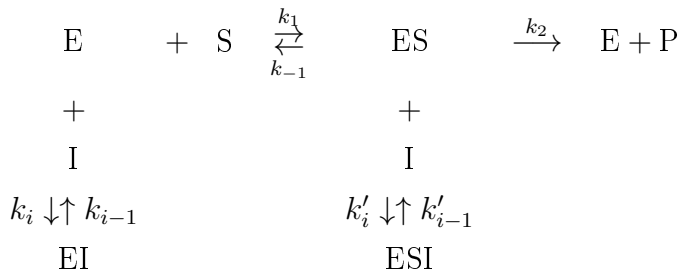
1.5.1 Reverzibilní inhibice (jen KOL)

Při reverzibilní inhibici se inhibitor (I) váže na enzym (E) či komplex enzym-substrát (ES) vratně, zpravidla nekovalentními silami (vodíkové můstky, stericky „klíč-zámek“). Tím enzym zablokuje buď úplně nebo částečně (přeměna substrátu na produkt neprobíhá vůbec nebo pomaleji).

Pokud inhibitor „soutěží“ se substrátem (S) o aktivní místo, mluvíme o **kompetitivní** inhibici. Pokud se inhibitor váže na komplex enzym-substrát a tím zabraňuje reakci, mluvíme o **akompetitivní** (antikompetitivní) inhibici. Při **smíšené** inhibici ovlivňuje inhibitor jak volný enzym tak komplex enzym-substrát, případně při (čistě) **nekompetitivní** inhibici ovlivňuje inhibitor stejně jak enzym tak i komplex enzym-substrát.

V dalším výkladu budeme uvažovat jednu enzymatickou reakci. Budeme předpokládat, že inhibovaný enzym nemá vůbec žádnou katalytickou aktivitu. Předpokládáme, že inhibitoru je podstatně více než enzymu ($c_I \gg c_{E0}$), nemusíme proto provádět bilanci inhibitoru a c_I je konstantní (a rovno počáteční koncentraci, c_{I0}).

Schéma reakce je následující:



Aplikujeme princip ustáleného stavu na komplex enzym-substrát (ES):

$$\frac{dc_{\text{ES}}}{d\tau} = k_1 c_{\text{E}} c_{\text{S}} - (k_{-1} + k_2) c_{\text{ES}} - k'_i c_{\text{I}} c_{\text{ES}} + k'_{i-1} c_{\text{ESI}} = 0 \quad (1.33)$$

Dále podle principu předrovnováhy známe koncentrace EI a ESI:

$$\frac{c_{\text{EI}}}{c_{\text{E}}c_{\text{I}}} = \frac{k_i}{k_{i-1}} = K \Rightarrow c_{\text{EI}} = \frac{k_i}{k_{i-1}}c_{\text{E}}c_{\text{I}} \quad (1.34)$$

$$\frac{c_{\text{ESI}}}{c_{\text{ES}}c_{\text{I}}} = \frac{k'_i}{k'_{i-1}} = K' \Rightarrow c_{\text{ESI}} = \frac{k'_i}{k'_{i-1}}c_{\text{ES}}c_{\text{I}} \quad (1.35)$$

kde K je rovnovážná konstanta reakce $\text{E} + \text{I} \rightleftharpoons \text{EI}$ a K' rovnovážná konstanta reakce $\text{ES} + \text{I} \rightleftharpoons \text{ESI}$. Pokud dosadíme c_{ESI} z rov. (1.35) do (1.33), zjednoduší se nám princip ustáleného stavu na

$$0 = k_1c_{\text{E}}c_{\text{S}} - (k_{-1} + k_2)c_{\text{ES}} \quad (1.36)$$

což je stejné jako bez inhibice. Výraz obsahující c_{ESI} vypadl; to není překvapivé, přesně tolik $\text{ES} + \text{I}$, kolik zreaguje na ESI, totiž zreaguje v ustáleném stavu zpátky.

Bilance pro enzym znamená, že součet koncentrací enzymu v jakékoliv formě je rovna koncentraci počáteční, $c_{\text{E}0}$:

$$c_{\text{E}} + c_{\text{ES}} + c_{\text{EI}} + c_{\text{ESI}} = c_{\text{E}0} \quad (1.37)$$

Po dosazení (1.34) a (1.35) do bilance (1.37) dostaneme

$$c_{\text{E}0} = \alpha c_{\text{E}} + \alpha' c_{\text{ES}} \quad (1.38)$$

kde jsme označili

$$\alpha = 1 + \frac{k_i}{k_{i-1}}c_{\text{I}} \equiv 1 + Kc_{\text{I}}, \quad \alpha' = 1 + \frac{k'_i}{k'_{i-1}}c_{\text{I}} \equiv 1 + K'c_{\text{I}} \quad (1.39)$$

Význam konstanty α dostaneme po dosazení c_{I} z (1.34):

$$\alpha = 1 + \frac{k_i}{k_{i-1}}c_{\text{I}} = 1 + \frac{c_{\text{EI}}}{c_{\text{E}}} = \frac{c_{\text{E}} + c_{\text{EI}}}{c_{\text{E}}}$$

Volného enzymu je tedy α -krát méně než $E + EI$, protože- část volného enzymu je dočasně inaktivována („zkažena“) kompetitivním inhibitorem. Podobně pro α' dostaneme po dosazení c_I z (1.35):

$$\alpha' = 1 + \frac{k'_i}{k'_{i-1}} c_I = 1 + \frac{c_{ESI}}{c_{ES}} = \frac{c_{ES} + c_{ESI}}{c_{ES}}$$

V tomto případě akompetitivní inhibice je „zkažen“ komplex enzym-substrát.

Nakonec potřebujeme c_{ES} pro výpočet rychlosti $v = k_2 c_{ES}$ s tím, že vpravo chceme koncentraci substrátu c_S . K tomu máme rovnice (1.36) a (1.38), ze kterých musíme eliminovat c_E . Např. tak, že z (1.36) vyjádříme c_E :

$$c_E = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{c_{ES}}{c_S} = K_M \frac{c_{ES}}{c_S}$$

kde

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

je Michaelisova konstanta. Toto c_E dosadíme do balance (1.38) a dostaneme

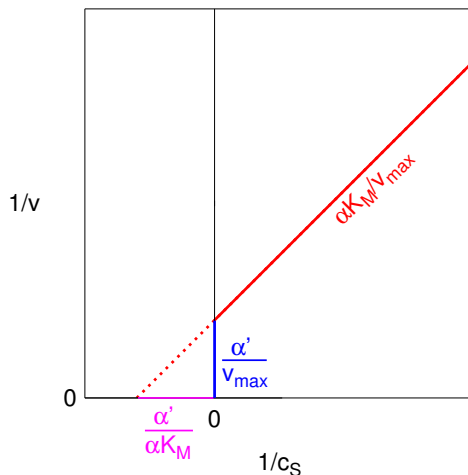
$$c_{E0} = \alpha K_M \frac{c_{ES}}{c_S} + \alpha' c_{ES} \Rightarrow c_{ES} = \frac{c_{E0}}{\alpha K_M / c_S + \alpha'}$$

Po dosazení do $v = k_2 c_{ES}$ pak

$$v = -\frac{dc_S}{d\tau} = \frac{dc_P}{d\tau} = k_2 \frac{c_{E0}}{\alpha K_M / c_S + \alpha'} = \frac{v_{\max}}{\alpha K_M / c_S + \alpha'} \quad (1.40)$$

kde $v_{\max} = k_2 c_{E0}$.

Pro mechanismus Michaelise a Mentenové bez inhibice je $\alpha = \alpha' = 1$ a rovnice (1.40) přejde na rov. (1.32).



Obrázek 1.11: Lineweaverův–Burkův diagram pro mechanismus Michaelise a Mentenové s reverzibilní inhibicí

1.5.2 Lineweaverův a Burkův diagram (jen KOL)

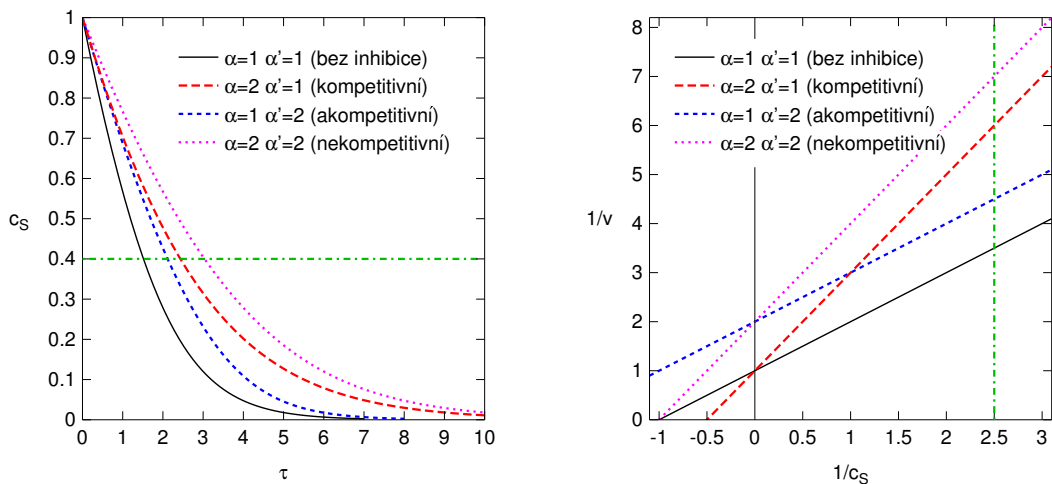
Vraťme se k původní kinetické rovnici (1.40). Lze ji přepsat v reciprokých proměnných jako

$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \frac{1}{c_S} + \frac{\alpha'}{v_{\max}}$$

To je lineární funkce, viz obrázek 1.11. Graf závislosti převrácené hodnoty rychlosti reakce na převrácené hodnotě koncentrace substrátu se nazývá **Lineweaverův–Burkův diagram**.

Nechť bez inhibitoru je kinetika popsána černou přímkou na Lineweaverově–Burkově diagramu, obrázek 1.12 vpravo.

- Pokud při přidání inhibitoru vzroste směrnice ($\alpha > 1$, - - -) s tím, že rychlost pro



Obrázek 1.12: Vlevo: závislost koncentrace substrátu na čase pro různé druhy inhibice (v libovolných jednotkách: $K_M = 1$, $v_{\max} = 1$, $c_{S0} = 1$). Vpravo: odpovídající Lineweaverův–Burkův diagram. Čára - · - · odpovídá stejné koncentraci vlevo ($c_S = 0.4$) i vpravo ($1/c_S = 2.5$)

$c_S \rightarrow \infty$ ($1/c_S = 0$) se nezmění, jedná se o kompetitivní inhibici.

- Pokud se při přidání inhibitoru přímka posune nahoru, ale směrnice se nezmění ($\alpha' > 1$, - - -), jedná se o akompetitivní inhibici.
- Pokud přímka posune nahoru a zároveň se zvětší směrnice, je inhibice smíšená; pro čistou nekompetitivní inhibici se přímky protínají na ose x ($\alpha = \alpha' > 1$, ·····).

Na obrázku 1.12 je závislost koncentrace substrátu na čase pro různé druhy inhibice spolu s příslušným Lineweaverovým–Burkovým diagramem. Nejrychleji zreaguje substrát bez inhibitoru. V případě kompetitivní i akompetitivní inhibice je počáteční rychlost

stejná, ale pro menší koncentrace je vliv inhibice vyšší u kompetitivní inhibice.

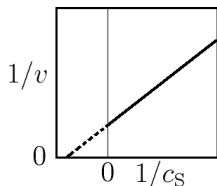
Pamatujte

Pro rychlost jedné enzymatické reakce platí mechanismus Michaelise a Mentenové. Enzymu je málo a může být jak volný tak nasycený substrátem, při řešení mechanismu musíme proto uvažovat i bilanci enzymu. Pro rychlost reakce platí

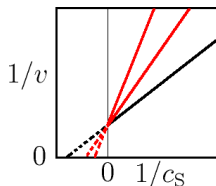
$$-\frac{dc_S}{d\tau} = v = \frac{v_{\max}}{\alpha K_M/c_S + \alpha'}$$

neboli ve formě Lineweaverova–Burkova diagramu

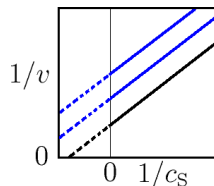
$$\frac{1}{v} = \frac{\alpha K_M}{v_{\max}} \frac{1}{c_S} + \frac{\alpha'}{v_{\max}}$$



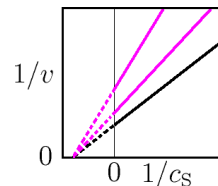
Bez inhibice:
 $\alpha = \alpha' = 1$



Kompetitivní
inhibice: $\alpha > 1$
(inhibitor se
reverzibilně váže na
volný enzym)



Akompetitivní
inhibice: $\alpha' > 1$
(inhibitor se
reverzibilně váže na
komplex
enzym-substrát)



Směšená
(nekompetitivní)
inhibice: $\alpha, \alpha' > 1$
(inhibitor se váže na
volný enzym i
komplex
enzym-substrát, zde
stejně, $\alpha = \alpha'$)

1.6 Fotochemické reakce

Fotochemickými nazýváme takové reakce, které jsou iniciovány nebo poháněny světlem (či obecněji elektromagnetickým zářením), zpravidla ve viditelném (VIS) či ultrafialovém (UV) oboru. Známým příkladem je fotosyntéza nebo klasická fotografie.

Absorbovaný foton excituje elektrony v molekule, čímž se změní i vibrační stavy a molekula může získat i velkou vibrační energii. Molekula se může rozpadnout (na radikály) nebo se může uvolnit elektron, který může být využit jinde (fotosyntéza).

U fotochemických reakcí je hodnotícím kritériem využití energie světla **kvantový výtěžek reakce**. Ten je definován vztahem

$$\Phi = \frac{\text{počet zreagovaných molekul výchozí látky}}{\text{počet absorbovaných fotonů}} \quad (1.41)$$

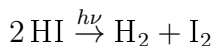
Pokud známe absorbovanou energii v daném spektrálním rozsahu, můžeme pak určit i množství zreagované látky. Vycházíme z Planckova vztahu pro energii fotonu

$$E_\nu = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

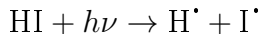
kde h je Planckova konstanta, ν frekvence elektromagnetického záření, λ jeho vlnová délka a c rychlost světla. Absorbuje-li se energie E_{abs} , je látkové množství zreagované látky rovno

$$n = \frac{E_{\text{abs}}}{E_\nu N_A} \Phi$$

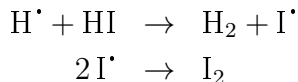
Ze vztahu (1.41) by se dalo očekávat, že kvantový výtěžek reakce bude číslo mezi nulou a jednou. Hodnoty nula nabývá, když k fotochemické reakci vůbec nedojde, jedné, když každý absorbovaný foton vyvolá reakci. Byly však zjištěny i reakce, u kterých je $\Phi > 1$, u řetězových reakcí (např. reakce chloru s vodíkem) i milion. Jako příklad uveďme fotochemický rozklad jodovodíku, pro nějž byla experimentálně nalezena hodnota Φ blízká dvěma,



Rozklad probíhá za účinku světla. Molekula jodovodíku pohltí foton, načež dojde k rozpadu vazby mezi atomy



kde symbolem $h\nu$ je míněna energie fotonu. Radikály reagují dále, tentokrát již bez pomoci fotonů



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.

Pamatujte

Planckův vztah pro energii fotonu je $E_\nu = h\nu = hc/\lambda$. Kvantový výtěžek fotochemické reakce je poměr počtu zreagovaných molekul k počtu pohlcených fotonů.

Kapitola 2

Opakování termodynamiky

Značnou část kurzu Fyzikální chemie I jste věnovali klasické termodynamice. V této kapitole si ji s menším množstvím matematiky zopakujeme.

2.1 Postuláty klasické termodynamiky

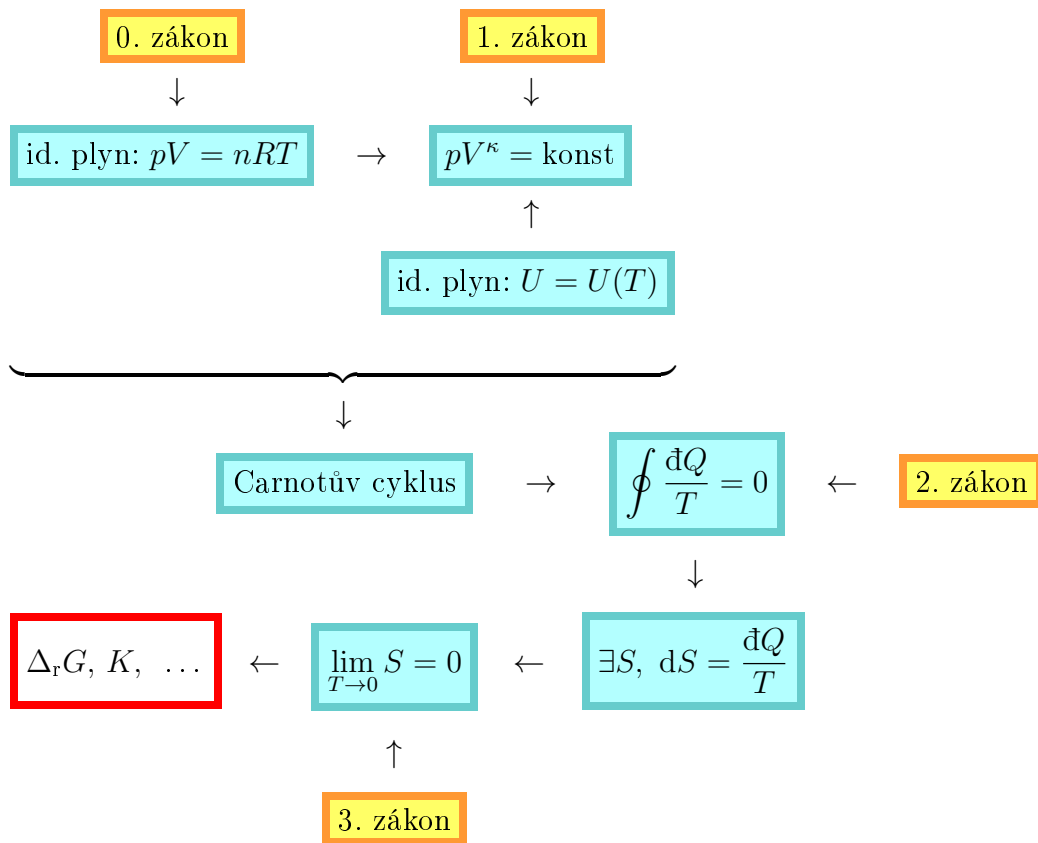
Nejprve jste definovali pojem termodynamické rovnováhy, jejíž součástí je rovnováha tepelná; podle postulátu zvaného **nultý termodynamický zákon**¹ platí, že relace „být v rovnováze“ je tranzitivní, tedy že

$$A = B \wedge B = C \Rightarrow A = C$$

kde $\text{symbol} =$ značí „je v rovnováze“ a A, B, C jsou systémy. Dále víme, že teplo teče z teplejšího tělesa na studenější, takže umíme systémy, které *nejdou* v tepelné rovnováze, seřadit podle teploty. V tento okamžik nevíme o teplotě nic jiného, než že to je jisté reálné číslo s vlastností, že teplo teče ze systému s vyšší teplotou do systému s nižší; říkáme tomu „empirická teplota“. Příkladem empirické teploty je teplota definovaná pomocí rozpínání plynu, nejlépe ideálního. Teplota T ve stavové rovnici ideálního plynu

$$pV = nRT$$

¹Tradičně „Nultá věta termodynamická“



Obrázek 2.1: Schéma klasické termodynamiky

je tedy jednou z možných empirických teplot. Dále jste přeformulovali zákon zachování energie do formy **prvního termodynamického zákona**, který praví, že existuje stavová veličina (zvaná vnitřní energie), pro jejíž změnu platí

$$\Delta U = Q + W \quad \text{příp.} \quad dU = \delta Q + \delta W \quad (2.1)$$

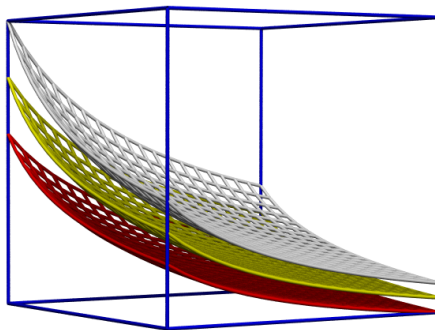
kde Q energie ve formě tepla dodaná do systému a W práce dodaná do systému. Symbol δ značí, že malá změna není úplným diferenciálem, tedy po integraci např. δQ přes cyklický děj (do stejného stavu) nemusíme dostat nulu, avšak po integraci dU ano. Vnitřní energie tedy v sobě „skladuje“ všechny formy energie dodané do systému – žádná se nemůže ztratit.

Základem dalších úvah je empirický poznatek, že teplo je „méně hodnotná“ forma energie. Je totiž snadné ušlechtilou (mechanickou, chemickou, elektrickou) energii „promrhat“ (třením, spálením) a převést na teplo, ale opačný proces je nesnadný. Byl vypracován pojem **tepelného stroje**, což je zařízení, které pracuje *vratně* mezi dvěma tepelnými lázněmi (zásobníky, termostaty) o teplotách $T_1, T_2, T_2 > T_1$. Tepelný stroj pracuje cyklicky a odebírá teplo Q_2 z teplejšího zásobníku, *část* tepla, W , převede na práci ($W < 0$ podle znaménkové konvence) a zbytek odevzdá studenějšímu zásobníku ($Q_1 < 0$); celkem $Q_1 + Q_2 + W = 0$.

Příkladem tepelného stroje je Carnotův cyklus složený z izotermické expanze ideálního plynu o teplotě T_2 , adiabatické expanze na teplotu T_1 , izotermické komprese za teploty T_1 a adiabatické komprese na teplotu T_2 . Protože známe vlastnosti ideálního plynu, totiž stavovou rovnici $pV = nRT$ i kalorickou rovnici $U = U(T)$ (vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na objemu), můžeme z diferenciální formy prvního zákona odvodit vztahy jak pro vratný adiabatický děj tak izotermický děj. Z obou vzorců pak odvodíme jednak vztah pro účinnost vratného Carnotova stroje, $\eta = |W|/Q_2 = (T_2 - T_1)/T_2$, jednak vztah

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.2)$$

Druhý termodynamický zákon (v Carnotově formulaci) postuluje, že všechny vratné tepelné stroje pracující mezi dvěma stejnými zásobníky mají stejnou účinnost, totiž $\eta =$



Obrázek 2.2: Nadplochy konstantní entropie při vratných adiabatických procesech

$(T_2 - T_1)/T_2$. Kdyby tomu tak nebylo a měli bychom dva stroje o různé účinnosti, zapojili bychom stroj o nižší účinnosti opačně (jako tepelné čerpadlo) a menším množstvím práce bychom vyčerpali stejné množství tepla zpět do teplejšího zásobníku, přitom by nám zbyla nějaká práce získaná pouze z tepla; nemožnost získat práce (cyklickým dějem pouze z tepla) je ekvivalentní Clausiově formulaci druhého zákona a je obsahem vágního tvrzení „teplo je méně hodnotná forma energie“.

Z rov. (2.2) pak vyplývá, že existuje jiná stavová veličina, zvaná entropie, pro jejíž změnu (při vratných dějích) platí

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad \text{příp.} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} dT$$

Entropie v sobě tedy „skladuje“ všechny výrazy typu Q/T resp. dQ/T a je to stavová veličina; k tomu, abychom po integraci přes cyklický děj dostali $\Delta S = 0$, musí být všechny děje vratné.

Poznámka. Ještě jinak. Uvažujme vratné adiabatické děje v jistých souřadnicích, např. teplota, tlak a vnitřní energie systému, viz obr. 2.2. Dokud nepřidáme nebo neodebereme

teplo, pohybujeme se po jisté ploše (obecně nadploše, pokud uvažujeme systém popsany mnoha parametry). Tyto plochy se neprotínají; kdyby se protly a my bychom cestovali přes průsečík správným směrem, z tepla spojeného s přechodem mezi plochami bychom získali práci „jen z tepla“, což odporuje druhému zákonu. Nyní stačí plochy po řadě očíslovat a toto očíslování je entropie (přesněji jistá funkce entropie).

Uvažujme nyní i nevratné adiabatické děje. Nevratnost znamená, že část práce se změní na teplo, které je ovšem kladné, tedy $\Delta S = Q/T > 0$. Mezi plochami se tedy nevratně pohybujeme jen jedním směrem, pohyb druhým směrem je zakázaný. Toto je podstatou další formulace druhého zákona, tzv. Carathéodoryho formulace, že „v libovolné blízkosti jakéhokoli stavu existují stavy adiabaticky nedosažitelné“. Nedosažitelné stavy jsou právě ty, kam bychom přišli zakázaným směrem snižování entropie. Matematickým zpracování této myšlenky jsme schopni ukázat, že existuje jistá funkce empirické teploty, kterou když znásobíme dQ , tak dostaneme úplný diferenciál jisté stavové funkce, totiž entropie. Tato formulace druhého zákona je obecnější v tom smyslu, že nemusíme předem znát správnou absolutní teplotu T . Představme si rybí obyvatele jiné planety, kteří měří teplotu pomocí roztaznosti vody. Pokud zároveň proměří jak stavovou (vztah $p = p(\rho, T)$) tak energetickou (vztah $U = U(T, p)$) rovnici vody, dostanou z Carathéodoryho principu stejnou (až na násobení konstantou) absolutní teplotu jako my ze stavové rovnice ideálního plynu. └

Abychom mohli spočítat absolutní entropii, kterou budeme potřebovat níže (pro výpočet Gibbsovy energie), musíme znát její „přirozenou nulu“ (podobně jako u objemu – každý ví, co je nulový objem). Ta je určena **třetím termodynamickým zákonem**, který praví, že entropie ideálního krystalu za teploty absolutní nuly (0 K) je nula (ve smyslu limity – nulovou teplotu nelze konečným počtem kroků dosáhnout).

2.2 Helmholtzova a Gibbsova energie

Uvažujme nyní pouze objemovou práci, $dW = -pdV$, a vratné děje, takže $dQ = TdS$. Pak rov. 2.1 přejde na

$$dU = TdS - p dV, \quad U = U(S, V)$$

kde $U = U(S, V)$ znamená, že nejjednodušší vyjádření změny U získáme v tzv. přirozených proměnných, zde S a V . To je však nepohodlné. Proto jste zavedli další termodynamické potenciály:

Entalpie je definovaná vztahem

$$H(S, p) = U + pV = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) V \Rightarrow dH = TdS + Vdp$$

a její přirozené proměnné jsou entropie a tlak.

Helmholtzova energie (Helmholtzova funkce, ve fyzice volná energie)²

$$F(T, V) = U - TS = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) S \Rightarrow dF = -SdT - p dV$$

Gibbsova energie (Gibbsova funkce, v chemii volná energie)

$$G(T, p) = H - TS = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) S \Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

Nebo také:

$$G(T, p) = F + pV = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) V \Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

Poznámka. Všimněte si, že tyto transformace mají jednotný tvar, vždy od jistého potenciálu odečítáme derivaci podle jedné přirozené proměnné násobenou touto proměnnou. Tím zároveň přecházíme ke sdružené nezávislé proměnné (páry sdružených proměnných jsou

²Často se značí A

objem–tlak a teplota–entropie; jindy to může být třeba náboj–elektrický potenciál či magnetické pole–magnetizace). Tato transformace se nazývá Legedreova, a pokud je daná funkce konvexní (pak je sdružená proměnná daná derivací monotonní), pak je výsledek transformace jednoznačně určen a lze vypočítat i zpětnou transformaci³.

2.2.1 Výpočet Gibbsovy energie z termochemických a stavových dat

Gibbsova energie je základním termodynamickým potenciálem pro chemika, lze z ní spočítat např. rovnovážné konstanty reakcí. Mašinerie termodynamiky nám dává návod, jak ji spočítat z jiných veličin – kalorimetrických dat a stavové rovnice. Spočteme ji např. ze vzorce $G = H - TS$, kde složky integrujeme přes dvě proměnné – teplotu a tlak. Uvažujme pro jednoduchost výpočet Gibbsovy energie kapaliny při T_1 a p_1 .

Entropie krystalu za $T = 0$ je nula, entropie kapaliny za teploty T a jistého tlaku p je

$$S(T_1, p) = 0 + \int_0^{T_{\text{tání}}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{tání}} H}{T_{\text{tání}}} + \int_{T_{\text{tání}}}^{T_1} \frac{C_p}{T} dT$$

Menší potíží je špatná experimentální dostupnost tepelných kapacit za velmi nízkých teplot, zde si pomáháme teorií – Debyeovým modelem krystalu, z něhož vyplývá, že pro nízké teploty (cca $T < 15$ K) platí $C_p(T) \approx \text{konst } T^3$.

Entalpie krystalu za $T = 0$ je jistá konstanta, která závisí na volbě standardního stavu (většinou volíme za „nulu“ entalpie prvků za teploty 25°C a standardního tlaku, jak si jistě pamatujete z termochemie), entalpie za teploty T_1 je analogicky

$$H(T_1, p) = H(0, p) + \int_0^{T_{\text{tání}}} C_p dT + \Delta_{\text{tání}} H + \int_{T_{\text{tání}}}^{T_1} C_p dT$$

³Termodynamické funkce systémů v rovnováze jsou obecně pouze nekonkávni či nekonvexní, přičemž přímkové části odpovídají fázím v rovnováze (viz obr. 17.6); zpětná transformace tam není jednoznačná

K výše uvedeným výpočtům potřebujeme kalorimetrická data.

Pokud chceme stanovit Gibbsovu energii za jiného tlaku, lze použít vztah

$$G(T, p_1) = G(T, p_2) + \int_{p_1}^{p_2} V \, dp$$

k čemuž potřebujeme ještě stavovou rovnici (i když zde v nepraktickém tvaru $V = V(T, p)$). Pro úplnost ještě vztahy pro entalpii a entropii, které jste odvodili rámci FCH 1 za použití Maxwellových vztahů:

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

$$S(T, p_1) = S(T, p_2) - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

2.3 Helmholtzova a Gibbsova energie a práce pro vratné děje

Jestliže v rovnici

$$dU = TdS + \delta W$$

přejdeme od S k T (a tedy také od U k F), dostaneme

$$dF = -SdT + \delta W \quad \Rightarrow \quad dF = \delta W \quad [T]$$

Pro vratné děje tedy platí, že změna **Helmholtzovy energie za konstantní teploty je rovna práci**. Předpokládá se přitom, že k dispozici je energie ve formě tepla z termostatu (tepelného zásobníku o teplotě T) a že toto teplo je převedeno vratně.

Práci můžeme rozdělit na objemovou a jinou,

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

a pro Gibbsovu energii analogicky

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

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}W_{\text{jiná než objemová}} \quad [T, p] \quad (2.3)$$

Pro vratné děje tedy platí, že **změna Gibbsovy energie za konstantní teploty a tlaku je rovna práci jiné než objemové**. Předpokládá se, že k dispozici je teplo z termostatu a objemová práce z barostatu (atmosféry o daném tlaku) a že k přenosu tepla a práce dochází vratně.

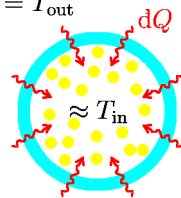
2.4 Nevratné děje a extenzivní podmínky rovnováhy

U systémů v rovnováze (probíhají pouze vratné děje) máme dobře definované termodynamické veličiny jako teplota a tlak. U nevratných dějů tomu tak není. Uvažujme např. ohřívání „žlutých molekul“ na obr. vpravo. Teplo teče dovnitř ($\mathrm{d}Q > 0$) proto, že systém žlutých molekul má nižší teplotu než termostat. Na rozdíl od zásobníku (termostatu), jehož teplota je alespoň v principu přesně definovaná, je teplota uvnitř závislá na místě a čase – víme jen, že je menší než venku, $T_{\text{in}} < T$. I přes omezenou znalost můžeme napsat pro změnu entropie při tomto ději

$$\mathrm{d}S \approx \frac{\mathrm{d}Q}{T_{\text{in}}} > \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

Obdobně při ochlazování žlutých molekul platí

$$\mathrm{d}Q < 0, \quad T < T_{\text{in}} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}S \approx \frac{\mathrm{d}Q}{T_{\text{in}}} > \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

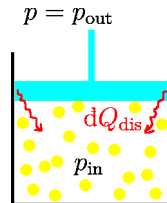


V obou případech tedy rovnost $dS = \dot{d}Q/T$, platná pro vratné děje, přejde v nerovnost

$$dS > \frac{\dot{d}Q}{T}$$

Podobně uvažujeme u dějů v mechanické nerovnováze. Např. je-li tlak vně větší než tlak pod pístem ve válci, bude se píst pohybovat dolů. Zároveň se bude část práce měnit třením v teplo Q_{dis} , které je vždy kladné (disipace energie). Dostaneme stejnou nerovnost:

$$\dot{d}W = p_{\text{in}}(-dV) + \dot{d}Q_{\text{dis}}, \quad dS \approx \frac{\dot{d}Q_{\text{dis}}}{T} > 0$$



Obdobnou úvahu lze provést pro další nerovnovážné děje, jako např. chemickou reakci probíhající v systému.

Výraz pro změnu vnitřní energie pro nevratné děje je tedy

$$dU = \dot{d}Q + \dot{d}W < TdS - p dV \text{ (nevr., jen obj. práce)}$$

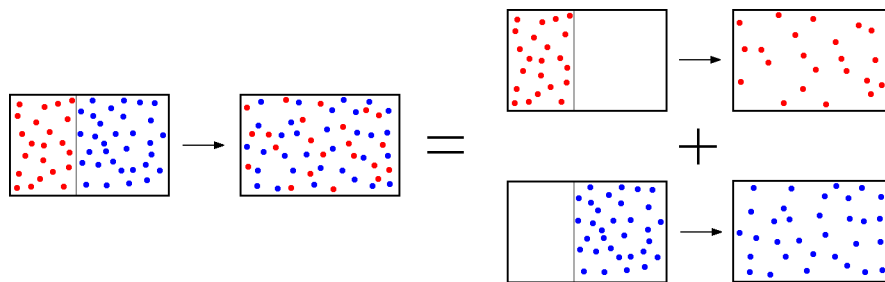
$$dU < 0 \quad ([S, V], \text{ nevr., jen obj. práce})$$

Tedy vnitřní energie klesá pro nevratné děje probíhající za konstantní entropie a objemu. To je velmi nepraktická formulace, protože neumíme realizovat nevratný děj za konstantní entropie. Pokud však přejdeme pomocí Legedreových transformací od proměnných S, V k proměnným T, p , máme

$$dG < -SdT + Vdp \text{ (nevr., jen obj. práce)}$$

$$dG < 0 \quad ([T, p], \text{ nevr., jen obj. práce})$$

Dostáváme důležité tvrzení: **Gibbsova energie uzavřeného systému, kde se koná jen objemová práce, při nerovnovážných dějích za konstantní teploty a konstantního tlaku klesá; v rovnováze nabývá minima.** Konstantní teplotu a tlak je



Obrázek 2.3: K odvození směšovací entropie ideálních plynů

přítom nutno interpretovat jako teplotu a tlak okolí (termostatu a barostatu), protože pro vlastní systém v nerovnováze nemusí být přesně určitelné.

A ještě jinak: Pokud při nějakém *vratném* procesu ze stavu 1 na stav 2 za konstantní teploty a tlaku Gibbsova energie klesne, dostaneme ze systému užitečnou práci danou poklesem Gibbsovy energie; formálně vč. znaménkové konvence $W = G_2 - G_1 < 0$, tedy užitečná práce (též zvaná **exergie**) $W_{\text{ex}} = G_1 - G_2 > 0$

Reálné děje ovšem probíhají *nevratně*, a proto dostaneme *méně*, $W_{\text{real}} < W_{\text{ex}} = G_1 - G_2$. **Rozdíl Gibbsových energií** $W_{\text{ex}} = G_1 - G_2$ tedy **udává maximální práci, kterou můžeme z daného děje dostat za konstantní teploty a tlaku**.

2.5 Chemický potenciál a aktivita

2.5.1 Chemický potenciál

V kurzu FCH 1 jste odvodili vztah pro směšovací entropii ideálních plynů. Předpokládali jste, že proces naznačený na obr. 2.3, tj. odstranění přepážky mezi dvěma plyny o stejné teplotě a tlaku, lze rozdělit na dvě izotermické expanze, pro něž jste změnu entropie spočítali na základě Maxwellových vztahů; výsledek vidíte na obr. 2.4. Nadto se při

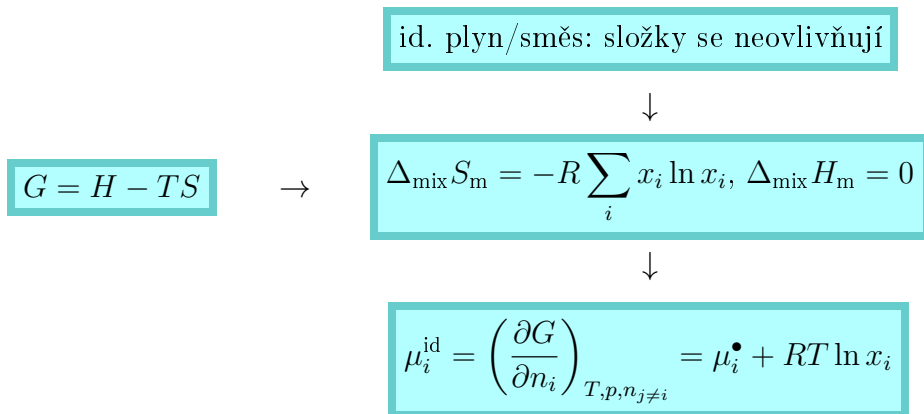
směšování ideálních plynů nemění ani vnitřní energie ani entalpie, protože molekuly spolu neinteragují a energie je tak daná pouze vlastnostmi (rychlostí, vnitřními stupni volnosti) jednotlivých molekul.

Definici ideálního roztoku lze rozšířit na kapaliny i pevné látky, kde molekuly spolu interagují. Předpoklad je, že molekuly spolu interagují stejně, tedy že molekula A nepozná, zda je obklopena dalšími molekulami A nebo molekulami B nebo jakoukoliv jejich směsí. To je do určité míry splněno pro látky chemicky podobné, např. směs pentanu a hexanu nebo směs ethylenglykolu a glycerolu. Pak platí vzorce pro směšovací entropii a entalpii podle obr. 2.4.

Chemický potenciál je definován jako parciální molární Gibbsova energie. Parciální molární veličina $(\partial X/\partial n_i)_{T,p,n_j \neq i}$ (více viz FCH 1) udává změnu extenzivní veličiny X velkého množství směsi po přidání 1 mol látky i za konstantní teploty a tlaku. Protože Gibbsova energie je mírou schopnosti konat (vratně) práci, lze interpretovat chemický potenciál jako schopnost molekuly látky i konat práci po vratném převedení (za konst. p, T) do jiného (např. standardního) stavu.

Příklad. Kolik energie je minimálně potřeba k získání 1 m^3 sladké vody z mořské vody za teploty 300 K ? Mořskou vodu aproximujte roztokem NaCl o koncentraci $3.5 \text{ hm.}\%$.

Řešení. Chemický potenciál vody v mořské vodě je menší než chemický potenciál čisté vody, rozdíl je přibližně roven $RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}}$. Použití vzorce pro ideální směs je zde oprávněné, protože $x_{\text{H}_2\text{O}}$ je blízko 1 a každá molekula vody je většinou obklopena kamarády vodami a jen tu a tam ionty. Minimální práce je rovna $-RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}}$. V 100 g mořské vody máme 96.5 g vody = 5.36 mol , 3.5 g NaCl je 0.06 mol NaCl, což je 0.12 mol iontů (v roztoku nejsou molekuly NaCl, ale jednotlivé ionty). Proto $x_{\text{H}_2\text{O}} = 5.36/(5.36 + 0.12) = 0.978$ a $-RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}} = 55 \text{ J mol}^{-1}$. V 1 m^3 vody je $55 \cdot 500 \text{ mol}$, a proto je minimální potřebná energie rovna $55 \times 55500 \text{ J} = 3.1 \text{ MJ}$. ■



Obrázek 2.4: Schéma odvození vztahu pro chemický potenciál ideální směsi

2.5.2 Aktivita

Abychom zachovali jednotný popis podobný ideální směsi i pro reálnou směs, definujeme aktivitu a_i vztahem

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad (2.4)$$

kde exponent $\circ$ značí použitý standardní stav⁴. Např. pro $\circ = \bullet$ (standardní stav čistá látka za dané teploty a tlaku) platí podle obr. 2.4

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + RT \ln a_i \stackrel{\text{id. směs}}{=} \mu_i^{\bullet} + RT \ln x_i$$

V reálné směsi se a_i a x_i liší, přičemž aproximace je tím lepší, čím blíže je x_i jedničce.

Často naopak potřebujeme takový standardní stav, aby platilo $a_i = x_i$ pro x_i blízko nuly (a třeba látka za $x_i = 1$ vůbec neexistuje). Takovému standardnímu stavu říkáme **standardní stav nekonečného zředění** a značíme ho $^{[x]}$. Rozdíl $\mu_i^{[x]} - \mu_i^{\bullet}$ je roven rozdílu

⁴Znak $\circ$ se jmenuje plimsoll

Tabulka 2.1: Přehled standardních stavů. V neideálním případě (resp. v případě odchylek od aproximace nekonečného zředění) násobíme uvedené „ideální“ aktivity příslušným aktivitním (pro ° fugacitním) koeficientem

standardní stav	„ideální“ aktivita	přesné v limitě
ideální plyn za teploty systému a standardního tlaku	$a_i^{\circ} = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} = \frac{x_i p}{p^{\text{st}}}$	$p_i \rightarrow 0$
čistá látka za teploty a tlaku systému	$a_i^{\bullet} = x_i$	$x_i \rightarrow 1$
nekonečné zředění (za teploty a tlaku systému) pro složení vyjádřené molárními zlomky	$a_i^{[x]} = x_i$	$x_i \rightarrow 0$
nekonečné zředění (za teploty a tlaku systému) pro složení vyjádřené koncentracemi	$a_i^{[c]} = \frac{c_i}{c^{\text{st}}}$	$c_i \rightarrow 0$
nekonečné zředění (za teploty a tlaku systému) pro složení vyjádřené molalitami	$a_i^{[m]} = \frac{m_i}{m^{\text{st}}}$	$\underline{m}_i \rightarrow 0$

Gibbsových energií látky i v kapalině i (obklopená stejnými sousedy) od těžé molekuly i , ale obklopené jinými molekulami (daným rozpouštědlem definovaným zlomky x_j , $j \neq i$). Pokud chceme složení vyjadřovat pomocí koncentrací a zachovat chování typu (2.4), nic nám v tom nebrání, jen standardní stav zase trochu přepočítáme.

Je-li látka ve svém standardním stavu, platí $a_i = 1$.

2.6 Chemická rovnováha

2.6.1 Reakční Gibbsova energie

Základem řešení rovnováh je bilance (viz odd. 1.2.1):

$$n_1 = n_{1,0} + \nu_1 \xi, \dots, n_k = n_{k,0} + \nu_k \xi$$

kde ξ je rozsah reakce. Víme, že Gibbsova energie (za konstantních hodnot T, p) samovolně klesá a v rovnováze dosáhne minima. Hledáme tedy minimum funkce

$$G(n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

na intervalu $\xi \in [\xi_{\min}, \xi_{\max}]$; dá se ukázat, že pro rovnováhy v plynech a roztocích nemusíme uvažovat krajní body⁵. Nutno si však dát pozor na to, že chemické potenciály závisí na složení, $\mu_i = \mu_i(n_1, \dots, n_k)$.

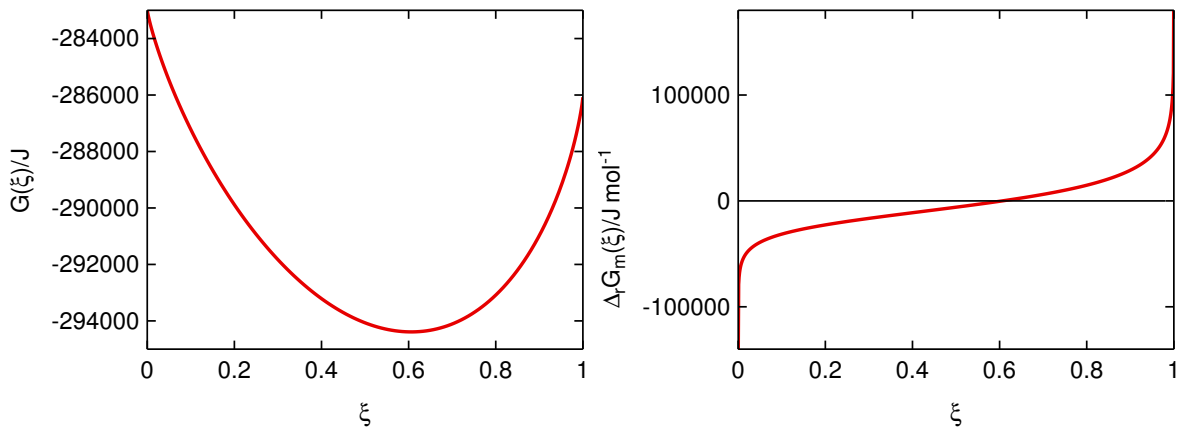
Minimum nastane pro

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \equiv \Delta_r G_m = 0 \tag{2.5}$$

kde $\Delta_r G_m$ se nazývá **reakční Gibbsova energie**. Je-li nulová, nastává rovnováha, pro reakční směs o daném složení nám její znaménko udává směr reakce.

$\Delta_r G_m$	směr reakce	název reakce
< 0	$\longrightarrow$	exergonická
$= 0$	rovnováha	isoergonická
> 0	$\longleftarrow$	endergonická

⁵Protože funkce $x \ln x$ skrytá v Gibbsově energii má v nule nekonečnou derivaci



Obrázek 2.5: Syntéza amoniaku $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ za teploty 600 K a tlaku 10.13 MPa. **Vlevo:** Závislost Gibbsovy energie reakční směsi $G(\xi) = n_{\text{NH}_3}\mu_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2}\mu_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2}\mu_{\text{N}_2} = 2\xi\mu_{\text{NH}_3} + (3 - 3\xi)\mu_{\text{H}_2} + (1 - \xi)\mu_{\text{N}_2}$ na rozsahu reakce. **Vpravo:** Závislost reakční Gibbsovy energie $\Delta_r G_m(\xi) = \nu_{\text{NH}_3}\mu_{\text{NH}_3} + \nu_{\text{H}_2}\mu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{N}_2}\mu_{\text{N}_2} = 2\mu_{\text{NH}_3} - 3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2}$ pro tutéž reakci. Počáteční složení: $n_{\text{N}_2,0} = 1$ mol, $n_{\text{H}_2,0} = 3$ mol, $n_{\text{NH}_3,0} = 0$ mol

2.6.2 Rovnovážná konstanta

Po dosazení (2.4) do (2.5) dostaneme rovnici pro rovnováhu

$$\Delta_r G_m^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = 0$$

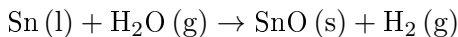
která po definici rovnovážné konstanty:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right)$$

přejde v podmínku

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad \left(\frac{\text{produkty}}{\text{reaktanty}} \right)$$

Příklad. Rovnovážná konstanta reakce



je při $T = 928 \text{ K}$ rovna 0.435. Určete, zda bude probíhat oxidace či redukce cínu, jestliže nad oběma samostatnými kondenzovanými fázemi je plynná směs $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ obsahující 65 mol. % vodní páry.

Řešení.

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_{\text{SnO}} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{Sn}} a_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= -RT \ln K + RT \ln \frac{1 \cdot p_{\text{H}_2}/p^{\text{st}}}{1 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}/p^{\text{st}}} = -RT \ln 0.435 + RT \ln \frac{1 \cdot 35 \%}{1 \cdot 65 \%} = 0.213 RT > 0 \end{aligned}$$

Reakce tedy probíhá zprava doleva – SnO se redukuje na kovový cín. ■

Rozlišujte standardní reakční Gibbsovu energii $\Delta_r G_m^\circ$, tj. pro látky ve standardních stavech (v roztoku za jisté koncentrace odpovídající jednotkové aktivitě), a reakční Gibbsovu energii, která je funkcí stavu (v roztoku závisí na koncentracích látek).

2.6.3 Závislost na teplotě

Vypočteme si nejprve derivaci

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) T - G \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)}{T^2} = \frac{-ST - G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

Stejná rovnice ovšem platí i pro jakékoli „dekorace“ G a H , a proto

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{d(\Delta_r G_m^\circ/T)}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

kde jsme použili symbol obyčejné derivace, protože standardní stav $^\circ$ pro plyny na tlaku nezávisí a standardní stavy pro kondenzované látky za běžných podmínek závisí jen málo. Rovnice se někdy nazývá van 't Hoffova reakční izobara.

Endotermická reakce má kladnou standardní reakční entalpii $\Delta_r H_m^\circ$, a proto zvýšení teploty zvětší rovnáznou konstantu – rovnováha se posune doprava. Je to příklad Le Chatelierova(–Braunova) principu, který platí obecně pro stabilní rovnováhy: „Soustava ve (stabilní termodynamické) rovnováze se snaží kompenzovat účinky vychýlení z rovnováhy“, případně „Stav systému v rovnováze se změní tak, že kdyby se změnil stejným způsobem bez předchozího vychýlení, způsobil by odchylku od rovnováhy opačného směru“.

Pamatujte

Gibbsova energie je nejdůležitějším termodynamickým potenciálem pro chemika. Dostaneme ji z vnitřní energie dvojí záměnou proměnných (Legendreovou transformací): $S \rightarrow T$ a $V \rightarrow p$. Její změna při vratných dějích pro uzavřené systémy v termostatu a barostatu (zkráceně „za konstantní teploty a tlaku“) je rovna vratné práci jiné než objemové.

Omezíme-li se jen na objemovou práci, pak při nevratných (samovolně probíhajících) dějích uzavřených systémů za konstantní teploty a tlaku Gibbsova energie klesá a za rovnováhy dosáhne minima.

Malá změna Gibbsovy energie se rovná

$$dG = -SdT + Vdp \quad (\text{uzavřený systém, vratný děj, koná se jen objemová práce})$$

Chemický potenciál je parciální molární Gibbsovou energií. Je (vzhledem k jinému stavu) vyjádřením schopnosti látky konat (vratně) práci při přechodu do tohoto stavu za konstantní teploty a tlaku.

Pomocí rozdílu chemického potenciálu od standardního stavu definujeme aktivitu,

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

která zpřesňuje Guldbergův–Waageův koncept „aktivních hmot“ a lze ji v roztocích aproximovat koncentrací, molárním zlomkem aj. Rovnovážná konstanta je pak rovna

$$K = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT)$$

kde standardní reakční Gibbsova energie je složena ze standardních chemických potenciálů reakce, $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^\ominus$.

Kapitola 3

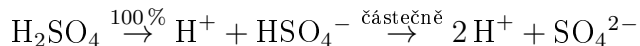
Roztoky elektrolytů

Část této kapitoly je opět opakováním Fyzikální chemie I, mnoho tohoto materiálu rovněž probíráte v Analytické chemii. Proto jsem se spíš snažil akcentovat různé aspekty problematiky.

3.1 Jednoduché rovnováhy

3.1.1 Základní pojmy

Silné elektrolyty jsou úplně disociované alespoň do prvního stupně. V roztoku se tedy nevyskytují neutrální molekuly silného elektrolytu. Např. kyselina sírová disociuje



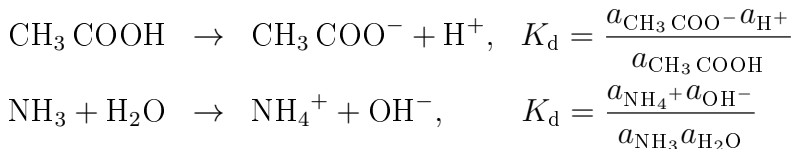
Roztok **slabého elektrolytu** obsahuje nedisociované neutrální molekuly, příkladem jsou organické kyseliny, aminy, amoniak.

V roztocích elektrolytů budeme používat pro rozpouštědlo (zpravidla voda) standardní stav čistá látka za dané teploty a tlaku, •. Pro ionty budeme používat standardní stav nekonečného zředění pro složení vyjádřené látkovými koncentracemi, ^[c]; tyto stavy již nebudeme dále vyznačovat. Standardní koncentrace bude $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, aktivita iontu pak je

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^{\text{st}}} \text{ nekonečné zředění} \stackrel{=}{=} \frac{c_i}{c^{\text{st}}} = \frac{[\text{A}_i]}{c^{\text{st}}} \text{ nepořádně} \stackrel{=}{=} [\text{A}_i]$$

Abychom zpřehlednili vztahy, budeme c^{st} často vynechávat, zpravidla při použití zápisu koncentrace s hranatými závorkami (v aproximaci nekonečného zředění pak vlastně $a_i = [A_i]$, což je bezrozměrné).

Disociační konstanta (slabého elektrolytu) je rovnovážná konstanta disociační reakce, např.



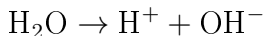
kde dále ve zředěných roztocích $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$.

pH je záporný dekadický logaritmus aktivity protonů

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \stackrel{\gamma_{\text{H}^+}=1}{=} -\log \frac{c_{\text{H}^+}}{c^{\text{st}}} = -\log \frac{c_{\text{H}^+}}{\text{mol dm}^{-3}} \equiv -\log[\text{H}^+]$$

Ve skutečnosti je proton navázán na molekulu vody, ve zředěných roztocích však $a_{\text{H}_3\text{O}^+} \approx a_{\text{H}^+}$ (přesněji $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{H}^+}a_{\text{H}_2\text{O}}$).

Voda je slabý elektrolyt, neboť disociuje:



Rovnovážná konstanta této reakce se jmenuje **iontový součin vody** (*ionic product, autoionization constant*)

$$K_w = \frac{a_{\text{H}^+}a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{c_{\text{H}^+}c_{\text{OH}^-}}{(c^{\text{st}})^2} \equiv [\text{H}^+][\text{OH}^-] \doteq 1.00 \times 10^{-14} \quad (25^\circ\text{C})$$

Zapsáno pomocí minus logaritmu

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14.00$$

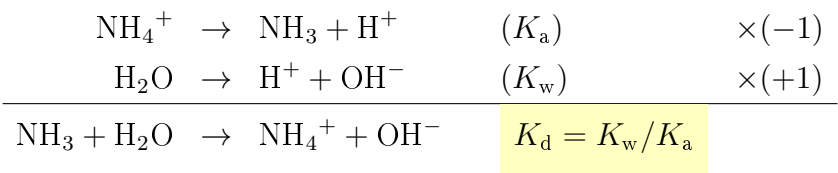
Iontový součin vody závisí na teplotě ($\text{p}K_w(100^\circ\text{C}) = 12.29$) i je citlivý na záměnu izotopů (pro těžkou vodu je $\text{p}K_w(25^\circ\text{C}) = 14.87$), protože deuterium je pevněji vázáno.

3.1.2 Disociace vody a konstanta kyselosti

V tabulkách se vyskytuje **konstanta kyselosti** (*acidity constant, ionization constant*), což je rovnovážná konstanta odštěpení protonu (deprotonizace). Označuje se K_a . Pro kyseliny je rovna disociační konstantě:



V případě zásad se uvádí konstanta kyselosti (disociační konstanta) kyseliny konjugované k dané zásadě. Disociační konstantu dostaneme kombinací s disociací vody:

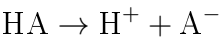


Např. konstanta kyselosti amonia je $\text{p}K_a = 9.25$ (při 25°C). Disociační konstanta hydroxidu amonného (amoniaku ve vodném roztoku) je pak $K_d = K_w/K_a = 10^{-14}/10^{-9.25} = 1.78 \times 10^{-5}$.

3.1.3 Disociace slabé kyseliny a slabé zásady

Kolik je pH roztoku slabé kyseliny o dané koncentraci?

Typickou v praxi potřebnou úlohou je výpočet pH roztoku slabé kyseliny, je-li známa její analytická koncentrace c_0 a konstanta acidity K_a . Budeme předpokládat, že kyselina je natolik silná, že $c_{\text{OH}^-} \ll c_{\text{H}^+}$, nebudeme proto zároveň uvažovat disociaci vody. Dále použijeme aproximaci nekonečného zředění, $\gamma_i = 1$. Pro rovnici disociace



Napišeme bilanci pomocí rozsahu x výše uvedené reakce a podmínku rovnováhy:

balance		
látka	zač.	rovn.
HA	c_0	$c_0 - x$
A^-	0	x
H^+	0	x

podmínka rovnováhy

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c_0 - x} = K_a \tag{3.1}$$

kde jsme pro zjednodušení zápisu vynechali c^{st} , správně je rovnice $x^2/[(c_0 - x)c^{st}] = K_a$. Standardní koncentraci c^{st} budeme v podobných případech vynechávat – koncentrace nutno „dosazovat v mol dm⁻³“. Toto je kvadratická rovnice, která má jediné kladné řešení (druhé řešení je záporné):

c_{H^+}

$= x = \sqrt{\left(\frac{K_a}{2}\right)^2 + K_a c_0} - \frac{K_a}{2}$

$c_0 \gg K_a \approx \sqrt{K_a c_0}$

V posledním kroku jsme předpokládali¹, že koncentrace kyseliny je natolik vysoká, že většina kyseliny je nedisociovaná. Protože typický rozsah konstant acidity je 3 až 6, pro běžné koncentrace to platí. Stupeň disociace je pak nepřímě úměrný odmocnině koncentrace,

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$$

a pro pH platí

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pC_A)$$

kde operátor p není nic jiného než $-\log_{10}$.

¹Zcela správně je podmínka $c_0 \gg K_a c^{st}$

Kolik je pH roztoku slabé kyseliny o dané aktivitě?

Může se stát, že koncentraci (aktivitu) látky máme určenu dalšími podmínkami. Např. kyselina benzoová má malou rozpustnost; máme-li její krystaly v rovnováze s roztokem, známe koncentraci nedisociované formy². Po přidání NaOH se rozpustí ekvimolární část kyseliny benzoové a změní se na ionty, ale koncentrace (přesně aktivita) nedisociované formy zůstane stejná, protože je určena rovnováhou s krystalem. Jako jiný příklad uvažujme disociaci v pufrech. Pak předpokládáme, že pufr udržuje konstantní koncentraci (aktivitu) H^+ . Takovou látku nebilancujeme. Postup si procvičíme na příkladu s roztokem oxidu uhličitého.

Příklad.

Vypočtete pH dešťové vody při 25 °C a tlaku 1 bar. Henryho konstanta pro rozpouštění CO_2 je $K_h = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$. Konstanta acidity CO_2 je $pK_{a1} = 6.37$ (jiné zdroje 6.3). To je sumární pro reakci



Ve vzduchu je ppmCOTWO ppm CO_2 (únor 2019 Maua Loa; v 18. století 280 ppm, v druhohorách několikánásobně víc).

Řešení.

Roztok bude (mírně) kyselé, a proto lze disociaci do 2. stupně zanedbat ($pK_{a2} = 10.32$). Rovněž koncentraci OH^- lze zanedbat proti H^+ . Koncentrace CO_2 (nedisociované formy) je daná rovnováhou se vzduchem. Z Henryho zákona vypočteme

$$c_{CO_2} = K_h y_{CO_2} p = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1} \times 0.000400 \times 1 \text{ bar} = 1.36 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Bilance je pouze $c_{H^+} = c_{HCO_3^-}$ (náboj), protože jakýkoliv úbytek nedisociovaného CO_2 je doplněn z atmosféry, CO_2 tedy nebilancujeme (*neplatí* $c_{CO_2} \stackrel{?}{=} c_{CO_2,0} - c_{H^+}$, jak by bylo v případě, kdyby byla zadána počáteční koncentrace CO_2 .)

²Není *přesně* rovna tabulkové koncentraci nasyceného roztoku, protože v roztoku máme i disociovanou formu

Z rovnice pro rovnováhu

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = K_{\text{a}1}$$

vyjádříme $[\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a}1}[\text{CO}_2]}, \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}[\text{CO}_2]) = \frac{1}{2}[6.37 - \log(1.36 \times 10^{-5})] = 5.62$$

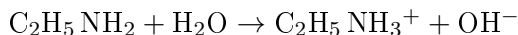
V 18. století to bylo 5.70. Skutečné pH bývá nižší, protože z atmosféry se vymývají i oxidy dusíky a síry, které reagují na HNO_3 a H_2SO_4 . ■

Kolik je pH roztoku slabé zásady o dané koncentraci?

Postup pro slabou zásadu je podobný jako pro slabou kyselinu. Uvedeme si jej na příkladu.

Příklad. Spočítejte pH vodného roztoku ethylaminu při vstupní koncentraci $c_0 = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ a pokojové teplotě. Konstanta kyselosti ethylamonie je rovna $K_{\text{a}} = 1.6 \times 10^{-11}$.

Řešení. Nejprve si spočteme disociační konstantu reakce



postupem podle odd. 3.1.2:

$$K_{\text{d}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.6 \times 10^{-11}} = 0.000625$$

Dále pokračujeme stejně jako pro kyseliny, předpokládáme $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$ a $\gamma = 1$. Vyjde

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\left(\frac{K_{\text{d}}}{2}\right)^2 + K_{\text{d}}c_0} - \frac{K_{\text{d}}}{2} \stackrel{c_0 \gg K_{\text{d}}}{\approx} \sqrt{K_{\text{d}}c_0}$$

Při posledním zjednodušení dále předpokládáme dost vysokou koncentraci zásady (v porovnání s K_{d}). Pro pH vyjde

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{a}} + \text{p}K_{\text{w}} - \text{p}c_0)$$

Numericky vyjde $\text{pH} = 11.40$ podle přibližného vzorce, podle přesnějšího pak $\text{pH} = 11.34$. ■

3.1.4 Protonace a deprotonace v roztoku

Mnohé přírodní látky, typicky proteiny, obsahují funkční skupiny, které mohou buď uvolňovat proton ($-\text{COOH}$) nebo ho vázat ($-\text{NH}_2$). Chemicky jsou to slabé kyseliny a zásady. Jsou obvykle umístěny v roztoku (krev, žaludeční šťávy), který má určité pH, jehož hodnota je výsledkem působení všech rozpuštěnců (včetně zkoumaného proteinu). Zajímá nás, kolik skupin je disociováno a kolik ne a ve výsledku jaký je náboj dané (makro)molekuly. Náboj proteinu ovlivňuje jeho sbalení, chemické vlastnosti (aktivitu enzymu) a schopnost koagulace s ostatními proteiny.

Nábojové stavy slabé jednosytné kyseliny

Pro jednoduchost uvažujme nejprve slabou kyselinu HA, která disociuje podle rovnice



V roztoku se vyskytuje ve dvou formách: protonované (nedisociované, HA) a deprotonované (A^-). Spočítáme, kolik je které v roztoku o daném pH. To zpravidla znamená, že slabou kyselinu HA nebo nějakou její sůl rozpustíme ve vhodném pufru. Aby měly další výpočty smysl, nesmí být pufr zdrojem dalších aniontů A^- .

Rovnice pro rovnováhu v aproximaci nekonečného zředění je

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (3.2)$$

Známe-li pH, pak známe koncentraci protonů v roztoku³,

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

³Připomněme pro pořádek, že správně bychom měli napsat $c_{\text{H}^+} = c^{\text{st}} 10^{-\text{pH}}$

Poměr koncentrací obou forem vypočteme z (3.2)

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_{\text{a}}}{[\text{H}^+]}$$

Je-li $\text{p}K_{\text{a}} = \text{pH}$, pak je obou forem stejně. Při nižším pH (více protonů v roztoku) je více HA, při vyšším pH je naopak více A^- . Balance pro A znamená, že

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_0$$

Z (3.1.4) pak vypočteme

$$[\text{A}^-] = \frac{c_0 K_{\text{a}}}{[\text{H}_+] + K_{\text{a}}}, \quad [\text{HA}] = \frac{c_0 [\text{H}_+]}{[\text{H}_+] + K_{\text{a}}}$$

což je znázorněno na obr. 3.1 pro příklad kyseliny octové.

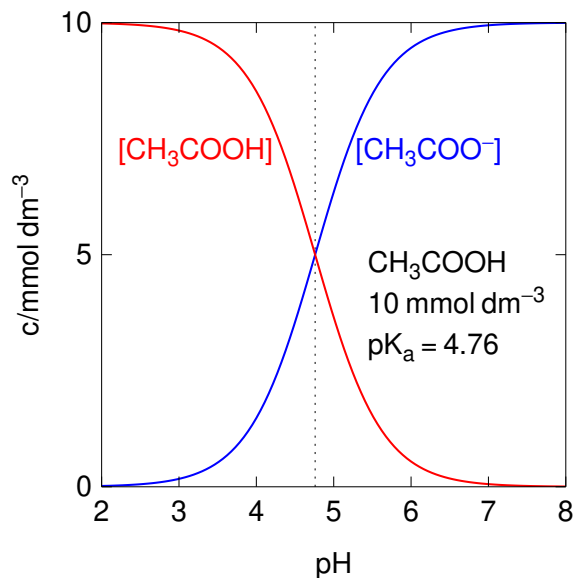
Speciace iontů

Pro složitější molekuly je typické, že obsahují více funkčních skupin a mohou se vyskytovat ve více nábojových stavech, např. aminokyseliny lysin a histidin ve třech. Každému odštěpení protonu přísluší jiná konstanta acidity,



Platí $K_{\text{a1}} > K_{\text{a2}} > K_{\text{a3}}$, tj. $\text{p}K_{\text{a1}} < \text{p}K_{\text{a2}} < \text{p}K_{\text{a3}}$ (nejsnáze se odštěpí proton z AH_3^{2+} , nejhůř to jde z AH). Obecné řešení vychází jednak z balance

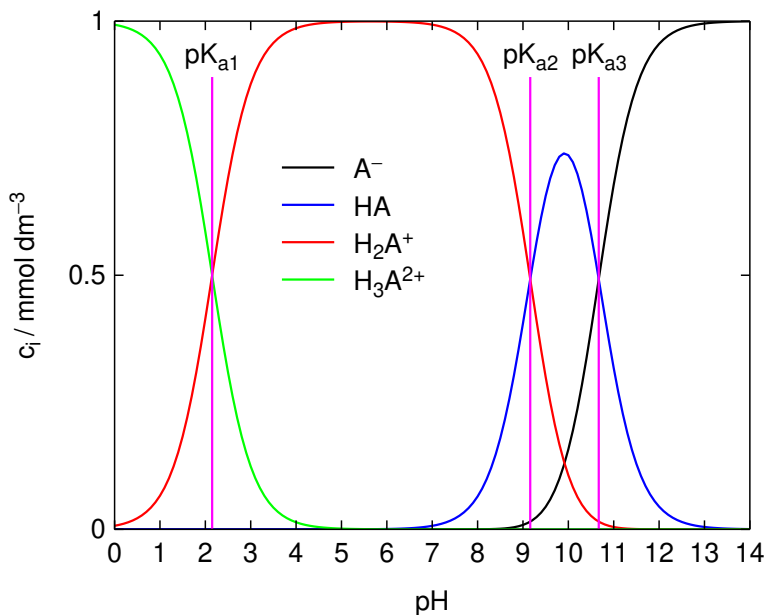
$$[\text{A}^-] + [\text{AH}] + [\text{AH}_2^+] + [\text{AH}_3^{2+}] = c_0$$



Obrázek 3.1: Zastoupení protonované a deprotonované formy kyseliny octové v roztoku o daném pH. Celková koncentrace kyseliny octové a octanů je 0.01 mol dm^{-3} . Svislá čára odpovídá $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$, kdy je obou forem stejně

kde c_0 je celková (analytická) koncentrace, jednak z rovnic pro rovnováhu

$$\begin{aligned}\frac{[\text{AH}_2^+][\text{H}^+]}{[\text{AH}_3^{2+}]} &= K_{\text{a}1} \\ \frac{[\text{AH}][\text{H}^+]}{[\text{AH}_2^+]} &= K_{\text{a}2} \\ \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]} &= K_{\text{a}3}\end{aligned}$$



Obrázek 3.2: Speciace nábojových stavů lysinu v závislosti na pH v roztoku s celkovou koncentrací lysinu 1 mmol dm^{-3} . Svislé čáry odpovídají $\text{pH} = \text{p}K_{\text{ai}}$

Jako příklad je na obr. 3.2 uvedeno zastoupení nábojových forem lysinu (speciace) $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ ($\text{p}K_{\text{a1}} = 2.15$, $\text{p}K_{\text{a2}} = 9.16$, $\text{p}K_{\text{a3}} = 10.67$). K výpočtu byl použit program Maple. Vidíme, že v nejkyselejším roztoku ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{a1}} = 2.15$) je nejvíce dvakrát nabitého kationtu, pokud pH stoupne nad $\text{pH}_{\text{a1}} = 2.15$, rovnováha se obrátí ve prospěch jednou nabitého kationtu až v nejzásaditějším roztoku ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{a1}} = 10.67$) převládne anionická forma.

Pokud chceme bez použití matematických asistentů přibližně spočítat koncentrace nábojových stavů, musíme provést vhodné aproximace. Zkusme to spočítat pro $\text{pH} = 3$ a

$c_0 = 1 \text{ mmol dm}^{-3}$. Rovnice pro poměry nábojových stavů jsou

$$\frac{[\text{AH}_2^+]}{[\text{AH}_3^{2+}]} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} = 7.08 \quad (3.3)$$

$$\frac{[\text{AH}]}{[\text{AH}_2^+]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = 6.9 \times 10^{-7} \quad (3.4)$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{K_{a3}}{[\text{H}^+]} = 2.1 \times 10^{-8} \quad (3.5)$$

Z (3.4) a (3.5) vyplývá, že koncentrace AH a A^- lze zanedbat. Zjednodušená bilance je pak

$$[\text{AH}_2^+] + [\text{AH}_3^{2+}] = 1 \text{ mmol dm}^{-3} \quad (3.6)$$

Z rovnic (3.3) a (3.6) pak vypočteme

$$[\text{AH}_2^+] = 0.88 \text{ mmol dm}^{-3}, \quad [\text{AH}_3^{2+}] = 0.12 \text{ mmol dm}^{-3}$$

Pamatujte

Konstanta acidity je rovnovážná konstanta odštěpení protonu. Pro slabou kyselinu se rovná disociační konstantě, zatímco disociační konstanta slabé zásady je $K_d = K_w/K_a$, kde K_a je konstanta acidity konjugované kyseliny (protonovaného stavu).

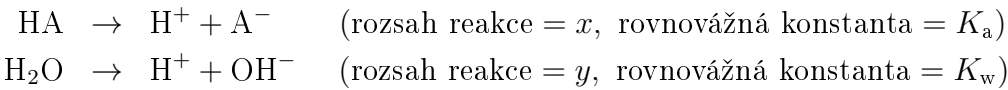
Při řešení jednoduchých rovnováh v roztocích začneme bilancí podle chemické rovnice; nutno vzít v úvahu, které látky bilancujeme (bylo jich v roztoku rozpuštěno známé množství) a které ne (např. můžeme mít zadané pH udržované pufrem). Napíšeme rovnici pro rovnováhu a vyřešíme ji, přičemž si život můžeme zjednodušit vhodnými aproximacemi.

Pro koncentrace nábojových stavů slabých kyselin a zásad platí (v aproximaci nekonečného zředění):

Slabá kyselina (např. karboxylová):	Slabá zásada (např. amin):
$\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}}: [\text{R-COOH}] > [\text{R-COO}^-]$	$\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}}: [\text{R-NH}_3^+] > [\text{R-NH}_2]$
$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}: [\text{R-COOH}] = [\text{R-COO}^-]$	$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}: [\text{R-NH}_3^+] = [\text{R-NH}_2]$
$\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}}: [\text{R-COOH}] < [\text{R-COO}^-]$	$\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}}: [\text{R-NH}_3^+] < [\text{R-NH}_2]$

3.2 Simultánní rovnováhy

Řešení rovnováh v případě, že je potřeba uvažovat několik chemických reakcí, si vysvětlíme na příkladu výpočtu pH velmi slabé kyseliny ve velmi zředěném roztoku. Potom totiž musíme navíc uvažovat disociaci vody:



Tento úkol můžeme řešit buď „explicitní bilancí“, tedy rozšířením postupu, který už znáte. Pro výše uvedené dvě reakce máme

Bilance			Rovnice	
látka	zač.	rovn.		
HA	c_0	$c_0 - x$	$\frac{(x + y)x}{c_0 - x}$	$= K_{\text{a}}$
A ⁻	0	x	$(x + y)y$	$= K_{\text{w}}$
H ⁺	0	$x + y$		
OH ⁻	0	y		

To jsou dvě rovnice pro dvě neznámé, x, y . Řešení s kalkulačkou je pracné, snadno je lze řešit použitím vhodného matematického asistenta (Maple, Mathematica, MatLab, octave...).

```
Jaké je pH roztoku kyanovodíku (Ka=4.8e-10) o koncentraci 0.1 mmol/L ve vodě (bez CO2) za teploty 25 °C?
> restart;
balance A
> eq1:=cHA+cA=c0;
                                eq1:= cHA + cA = c0

balance náboje
> eq2:=cH=cOH+cA;
                                eq2:= cH = cOH + cA

rovnováha HCN → H+ + A-
> eq3:=-cH*cA/cHA=Ka;
                                eq3:=  $\frac{cH\ cA}{cHA} = Ka$ 

rovnováha H2O → H+ + OH-
> eq4:=-cH*cOH=Kw;
                                eq4:= cH cOH = Kw

> Kw:=1e-14: Ka:=4.8e-10: c0:=1e-4:
> solve({eq1,eq2,eq3,eq4,cH>0,cA>0},{cH,cOH,cA,cHA});
      {cA = 1.990764338 10-7, cH = 2.406334210 10-7, cHA = 0.00009980092357, cOH = 4.155698721 10-8}

> assign(%);
> -log10(cH);
                                6.618644055

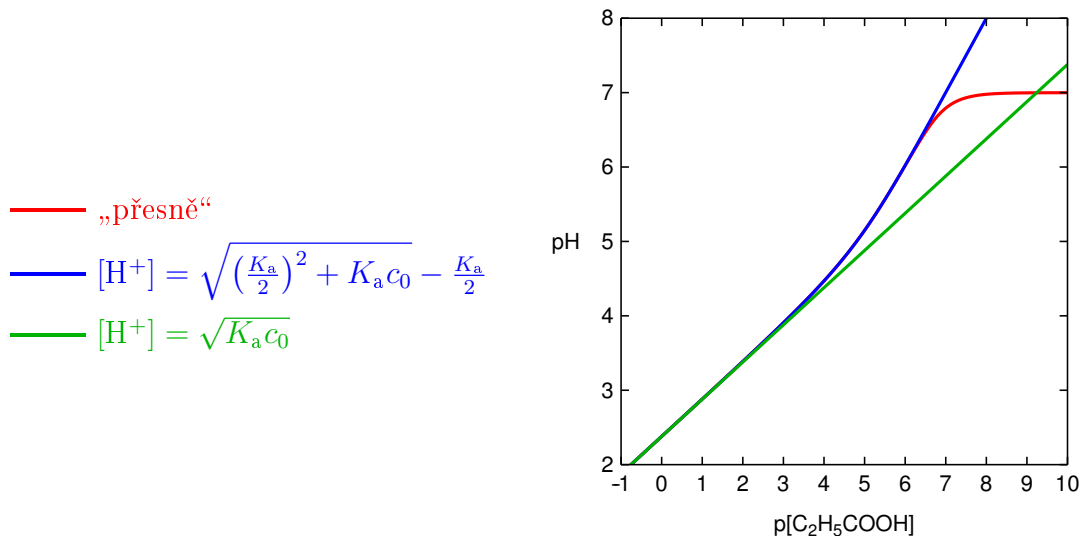
> cOH/cH;
                                0.1726983186

přibližný vzorec
> -log10(Ka*c0)/2;
                                6.659379380
```

Obrázek 3.3: pH slabé kyseliny ve velmi zředěném roztoku v systému Maple (jen MIKRO)

Pro větší systémy a vhodný software k dispozici je vhodné nechat co nejvíc práce na počítači. Jednoduše proto sepíšeme všechny známé vztahy a „strčíme je do stroje“, např:

Bilance		Rovnice
látko	zachování	$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a$
A	$[A^-] + [HA] = c_0$	$[H^+][OH^-] = K_w$
náboj	$[H^+] - ([A^-] + [OH^-]) = 0$	



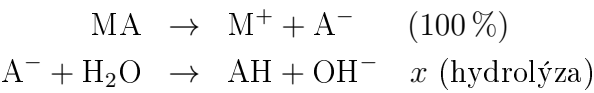
Obrázek 3.4: Závislost pH kyseliny octové ($pK_a = 4.76$) na koncentraci.

Dostali jsme 4 rovnice o 4 neznámých ($[H^+]$, $[HA]$, $[A^-]$, $[OH^-]$), řešení v systému Maple je na obr. 3.3, numerické výsledky pro kyselinu octovou pak na obr. 3.4. Vidíme, že pro běžné koncentrace nejjednodušší vzorec vyhovuje.

Pro velmi velké systémy se místo řešení soustav mnoha rovnic používá minimalizace Gibbsovy energie (jako funkce mnoha proměnných vázaných podmínkami), protože numerické algoritmy pro minimalizaci jsou stabilnější.

3.2.1 Sůl slabé kyseliny a silné zásady nebo silné kyseliny a slabé zásady

Rozpusťme ve vodě sůl slabé kyseliny a silné zásady (např. octan sodný, CH_3COONa) a označme obecně kation jako M^+ a anion jako A^- . Po rozpadu na ionty anion (slabé kyseliny) hydrolyzuje:



Bilance			
látk	zač.	rovn.	podmínky
M^+	c_0	c_0	
A^-	c_0	$c_0 - x$	
OH^-	0	x	
HA	0	x	
H^+	0	K_w/x	pro $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$

Rovnice pro rovnováhu

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\frac{K_w}{x}(c_0 - x)}{x}$$

Roztok bude zásaditý, a proto v bilanci můžeme zanedbat $[\text{H}^+]$ proti $[\text{OH}^-]$. V rovnici pro rovnováhu pak použijeme $[\text{H}^+]$ vypočtené z $[\text{OH}^-]$, tedy $[\text{H}^+] = K_w/x$. To je kvadratická rovnice, která má řešení

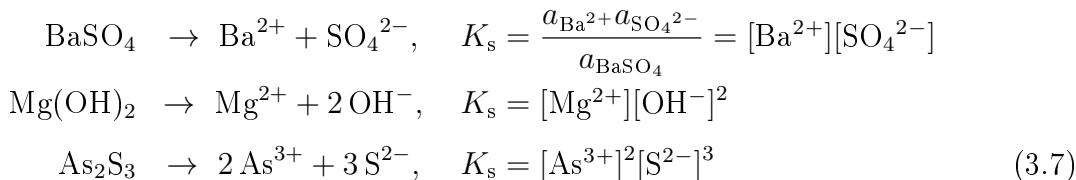
$$x = \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a} + \left(\frac{K_w}{2K_a}\right)^2} - \frac{K_w}{2K_a} \approx \sqrt{\frac{c_0 K_w}{K_a}} \Rightarrow \text{pH} \approx \frac{1}{2}(\text{p}K_w + \text{p}K_a - \text{p}c_0)$$

kde poslední aproximace je pro $c_0 \gg \frac{K_w}{K_a} \wedge x \gg \sqrt{K_w}$, tj. $c_0 \gg K_a$.

Obdobně řešíme hydrolyzu soli silné kyseliny a slabé zásady, jako je např. roztok salmiaku NH_4Cl .

3.3 Málo rozpustné soli

U málo rozpustných solí studujeme jejich rozpustnost, tedy rovnováhu mezi solí v krystalickém stavu (aktivita = 1) a roztokem. Součin rozpustnosti je definován jako rovnovážná konstanta rozpouštění a zároveň disociace. Jako obvykle budeme ještě předpokládat platnost aproximace nekonečného zředění ($\gamma_i = 1$). Příklady:



Příklad. Kolik mg Mg(OH)_2 se rozpustí v litru čisté vody? Data: $K_s = 2.6 \times 10^{-11}$, $M(\text{Mg(OH)}_2) = 58.3 \text{ g mol}^{-1}$

Řešení.

Bilance: $[\text{OH}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}] = 2c$

Rovnice: $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = c(2c)^2 = 4c^3$

Koncentrace: $c = [\text{Mg(OH)}_2] = (K_s/4)^{1/3} = 0.0001866 \text{ mol dm}^{-3}$,

$c_w = cM_{\text{Mg(OH)}_2} = 11 \text{ mg dm}^{-3}$

Všimněte si, že $[\text{OH}^-] = 0.0003732 \text{ mol dm}^{-3} \gg [\text{H}_+] = 2.7 \times 10^{-11}$, takže výsledek není ovlivněn disociací vody. ■

Ne vždy je výpočet takto jednoduchý z důvodu hydrolyzy, komplexace aj. Např. v (3.7) dále hydrolyzují oba ionty, $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$, $\text{As}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$, atd.

3.3.1 Přítomnost dalších iontů

Příklad. Součin rozpustnosti šfavelanu (oxalátu) vápenatého (CaC_2O_4) je 3.9×10^{-9} .

a) kolik se rozpustí v čisté vodě?

b) kolik se rozpustí v krevní plazmě ($[\text{Ca}^{2+}] = 2.4 \text{ mmol dm}^{-3}$)

Řešení. a)

$$\begin{aligned}\text{CaC}_2\text{O}_4 &\rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \quad K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \\ \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_s} \doteq 62.45 \mu\text{mol dm}^{-3} \doteq 62 \mu\text{mol dm}^{-3}\end{aligned}$$

Kyselina šťavelová je relativně silná ($\text{p}K_{\text{a}1} = 1.27$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 4.28$), takže vliv hydrolyzy je nepatrný (s uvažováním hydrolyzy vyjde $62.49 \mu\text{mol dm}^{-3}$).

b)

Je třeba si uvědomit, že v roztoku je podle zadání přebytek $[\text{Ca}^{2+}]$, další $[\text{Ca}^{2+}]$ z šťavelanu jeho koncentraci prakticky neovlivní. Součin koncentrací je ovšem konstantní, takže $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = K_s/[\text{Ca}^{2+}] \doteq 1.6 \mu\text{mol dm}^{-3}$, což je tedy rovno rozpustnosti šťavelanu v tomto roztoku. Vidíme, že $1.6 \mu\text{mol dm}^{-3}$ je zanedbatelné proti $[\text{Ca}^{2+}]$. ■

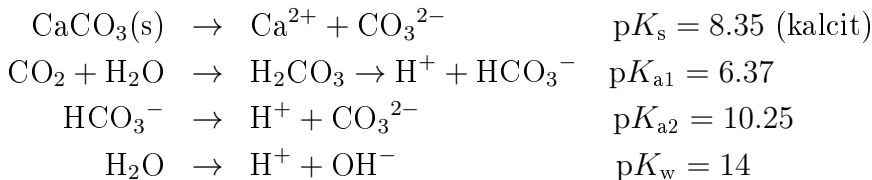
Obecně platí, že po přidání jednoho z iontů k roztoku takové soli (zde např. ve formě CaCl_2 nebo $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) rozpustnost klesne. Přítomnost neinteragujících iontů (např. NaCl) způsobí mírné zvýšení rozpustnosti vzhledem ke snížení aktivitních koeficientů, ale o tom více později. Pro úplnost dodejme, že po přidání $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ rozpustnost mírně stoupne, protože klesne pH a $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ se protonuje.

3.3.2 Case study: systém $\text{CaCO}_3(\text{s}, \text{aq.}) + \text{CO}_2(\text{g}, \text{aq.})$

Mořská voda je (podobně jako krev) mírně zásaditá, její pH se pohybuje v rozmezí 7.5 až 8.4. Hlavními ionty, které pH mořské vody udržují, jsou Ca^{2+} a HCO_3^- . Zvětšující se obsah CO_2 v atmosféře způsobuje okyselování mořské vody, což má vliv na stabilitu pevného CaCO_3 v lasturách a ulitách měkkýšů. Obsah CO_2 v dešťové vodě ovlivňuje také rozpouštění vápence a vznik krasových jevů.

Zkusme spočítat rozpustnost CaCO_3 ve vodě, která je v rovnováze se vzduchem obsahujícím určité množství CO_2 . Rovnováha v tomto systému je popsána následujícími

rovnice



Henryho konstanta pro rozpouštění CO_2 je $K_{\text{h}} = 0.033 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$; CO_2 a H_2CO_3 nebudeme pro tyto účely rozlišovat, protože se mezi nimi rovnováha ustavuje relativně rychle (řádově sekundy).

Základní bilancí je nábojová bilance

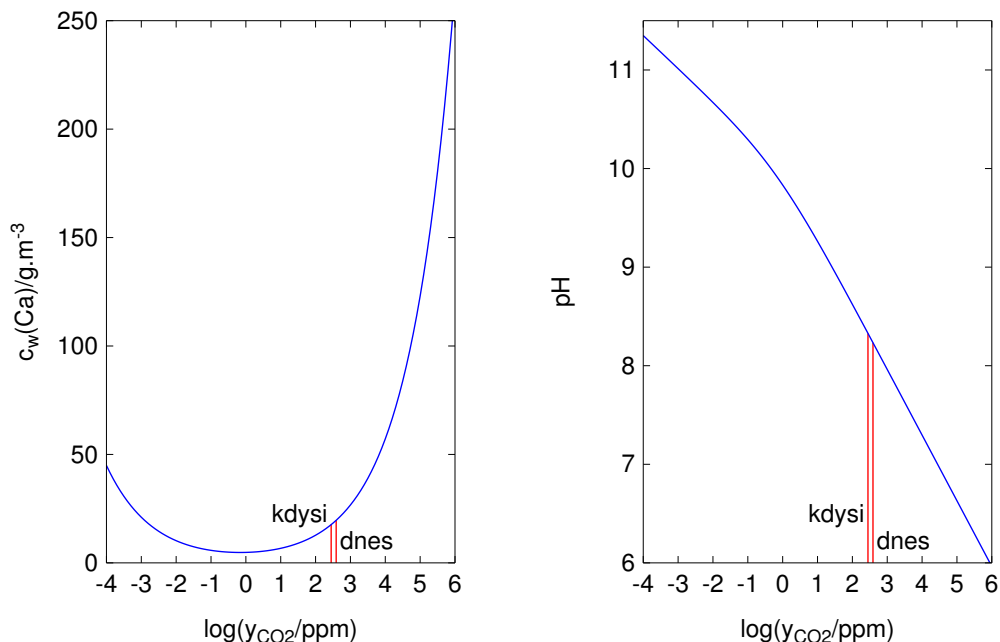
$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{HCO}_3^-] - [\text{OH}^-] = 0$$

Koncentrace CO_2 je dána parciálním tlakem ve vzduchu, a proto jej nebilancujeme. Předpokládáme přebytek $\text{CaCO}_3(\text{s})$, a proto vápník také nebilancujeme.

Rovnice pro rovnováhu jsou

$$\begin{aligned}
 [\text{CO}_2] &= y_{\text{CO}_2} p K_{\text{h}} && \text{přímý výpočet ze zadání} \\
 [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] &= K_{\text{s}} \\
 \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} &= K_{\text{a1}} \\
 \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} &= K_{\text{a2}} \\
 [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= K_{\text{w}}
 \end{aligned}$$

K výpočtu zbývajících pěti koncentrací ($[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{OH}^-]$) máme



Obrázek 3.5: Hmotnostní koncentrace Ca^{2+} a pH v roztoku, který je v rovnováze s pevným kalcitem, v závislosti na množství vzdušného CO_2

k dispozici pět rovnic. To není pro vhodný software (Mathematica, Maple) žádný problém. Výsledky vidíte na obr. 3.5. Rozpustnost CaCO_3 je nejnížší pro asi 0.7 ppm CO_2 ve vzduchu. Pro nižší koncentrace bude roztok zásaditý a rozpustnost vápence stoupne (v extrémním případě nulového parciálního tlaku se všechno CO_2 uvolní, byť velmi pomalu; zbyde $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Současný (2015) obsah CO_2 ve vzduchu je 400 ppm (v předindustriální době to bylo 280 ppm, před stovkami miliónů let však mnohonásobně více), což je

v oblasti, kdy rozpustnost CaCO_3 s obsahem CO_2 stoupá.

Pamatujte

Rovnovážná konstanta rozpouštění a disociace soli se nazývá součin rozpustnosti. Pokud sůl rozpouštíme v roztoku, který již obsahuje jeden z iontů obsažený v soli, rozpustnost klesne. Vždy je však nutné dát pozor na možné další reakce iontů (hydrolýza, komplexace), které mohou jednoduchá pravidla a výpočty změnit.

3.4 Pufry

Pufr (angl. *buffer*), též tlumivý roztok, je roztok schopný udržovat přibližně konstantní pH při přidání kyseliny nebo zásady (i silné). Nejjednodušší, nicméně typický, příklad pufru je roztok slabé kyseliny HA o koncentraci c_{acid} a její soli MA o koncentraci c_{base} , kde M^+ nehydrolyzuje (MOH je silná zásada); sůl MA zde nazýváme zásadou, protože její roztok je zásaditý.

Příkladem je octanový pufr, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$. Pokud k takovému pufru přidáme určité množství Δc silné zásady, např. NaOH, je výsledek stejný, jako kdyby koncentrace CH_3COOH klesla (neutralizací) o Δc a koncentrace CH_3COONa vzrostla o Δc vzniklého neutralizací $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$. Pokud jsou c_{acid} a c_{base} dostatečné, příliš se jejich koncentrace nezmění a málo se změní i pH. Kdybychom stejné množství NaOH nalili do čisté vody, zmení se pH podstatně. Podobně po přidání Δc silné kyseliny (např. HCl) dojde k neutralizaci báze CH_3COONa (ubyde Δc) a uvolní se Δc slabé kyseliny CH_3COOH ; NaCl vzniklý neutralizací pH (prakticky) neovlivňuje.

3.4.1 Hendersonova–Hasselbalchova rovnice

Pro výpočet pH pufru si napíšeme bilanci,

látká	zač.	rovn.
M ⁺	c_{base}	c_{base}
A ⁻	c_{base}	$c_{\text{base}} + x$
H ⁺	0	x
HA	c_{acid}	$c_{\text{acid}} - x$

zanedbáme $[\text{OH}^-]$ proti $[\text{H}^+]$ (roztok bude kyselý, resp. budeme pro jednoduchost uvažovat takové koncentrace složek, aby byl; to je oblast koncentrací, kdy pufr funguje jako pufr). Rovnice pro rovnováhu je

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x(c_{\text{base}} + x)}{c_{\text{acid}} - x} \quad (3.8)$$

Tuto kvadratickou rovnici sice umíme řešit, nicméně je vhodné vzorec zjednodušit. V typických situacích budou koncentrace c_{acid} a c_{base} poměrně velké, tj. větší než koncentrace protonů $[\text{H}^+]$. Pak můžeme aproximovat

$$[\text{H}^+] = x = K_{\text{a}} \frac{c_{\text{acid}} - x}{c_{\text{base}} + x} \approx K_{\text{a}} \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \quad (3.9)$$

Výsledný vztah rovnice se nazývá **Hendersonova–Hasselbalchova rovnice**:

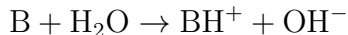
$$[\text{H}^+] = K_{\text{a}} \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \quad (3.10)$$

Lze ji zapsat také jako

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log_{10} \frac{c_{\text{base}}}{c_{\text{acid}}}$$

Opakuji, že rovnice platí, jen pokud jsou koncentrace $[\text{OH}^-]$ i $[\text{H}^+]$ malé ve srovnání s c_{acid} a c_{base} . Toto bude splněno, pokud roztok není extrémně zásaditý nebo kyselý, pokud $c_{\text{acid}} \stackrel{\text{zhruba}}{\approx} c_{\text{base}}$ a také pokud $c_{\text{acid}}, c_{\text{base}} \gg K_{\text{a}}$ (kyselina HA je dost slabá).

Rovnice platí i pro směs slabé zásady B, která hydrolyzuje



(představte si třeba $\text{B} = \text{NH}_3$) a její soli BX (od silné kyseliny), např. NH_4Cl . Pak $c_{\text{acid}} = [\text{BX}] = [\text{X}^-]$ (roztok BX je kyselý) a $c_{\text{base}} = [\text{B}]$.

3.4.2 Pufrální kapacita (jen KOL)

Mírou schopnosti pufru udržovat konstantní pH je tzv. **pufrální kapacita**. Do roztoku přidáme infinitezimální⁴ množství dc silné zásady. Množství „acid“ a „base“ se změní:

$$\begin{aligned} c_{\text{acid}} &\rightarrow c_{\text{acid}} - dc \\ c_{\text{base}} &\rightarrow c_{\text{base}} + dc \end{aligned}$$

Kapacita pufru je definována jako

$$\beta = \frac{dc}{d(\text{pH})}$$

Přibližně řečeno „kolik zásady pufr snese, aby se pH zvětšilo o 1“ (v infinitezimálním smyslu).

Pufrální kapacitu vypočítáme za stejných zjednodušujících předpokladů, které vedly k Hendersonově–Hasselbalchově rovnici. Nejprve převedeme pH na koncentraci⁵

$$\beta = \frac{dc}{d(\text{pH})} = -\ln 10 [\text{H}^+] \frac{dc}{d[\text{H}^+]} \quad (3.11)$$

Jestliže přidáme dc silné zásady (třeba NaOH) ke směsi HA a NaA, ubude nám dc kyseliny HA (zneutralizuje se) a tím příbyde stejné dc zásady NaA; analogicky uvažujeme

⁴nekonečně malé

⁵ $\log x = \ln x / \ln 10$ ($\ln 10 \doteq 2.3026$)

u pufru ze slabé zásady a silné kyseliny. Pro původní koncentraci protonů platí podle Hendersonovy–Hasselbalchovy rovnice:

$$[\text{H}^+](c) = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}}$$

Výraz $[\text{H}^+](c)$ je třeba interpretovat tak, že koncentrace protonů je funkcí množství c silné zásady (NaOH) přidané do slabé kyseliny. Po přidání další trošky dc silné zásady

$$[\text{H}^+](c+dc) = K_a \frac{c_{\text{acid}} - dc}{c_{\text{base}} + dc} = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \left[\frac{1 - dc/c_{\text{acid}}}{1 + dc/c_{\text{base}}} \right] = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \left[1 - dc \left(\frac{1}{c_{\text{acid}}} + \frac{1}{c_{\text{base}}} \right) \right]$$

Při výpočtu jsme použili vztah $1/(1+x) = 1 - x + x^2 \cdots$, roznásobili a zanedbali jsme x^2 proti x . Proto

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dc} = \frac{[\text{H}^+](c+dc) - [\text{H}^+](c)}{dc} = -K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \left(\frac{1}{c_{\text{acid}}} + \frac{1}{c_{\text{base}}} \right) = -\frac{c_{\text{acid}} + c_{\text{base}}}{c_{\text{acid}} c_{\text{base}}} [\text{H}^+]$$

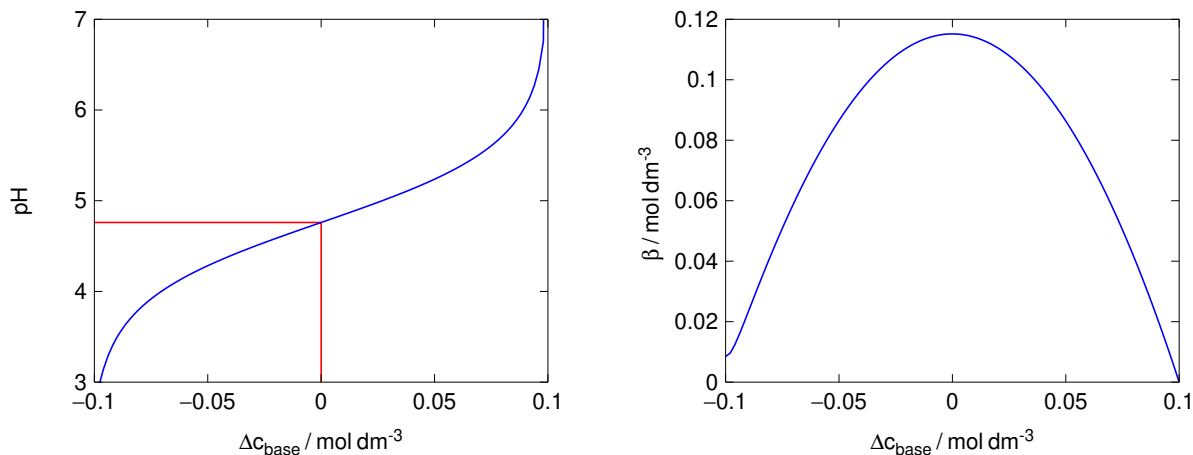
a z definice puфраční kapacity

$$\beta = \ln 10 \frac{c_{\text{acid}} c_{\text{base}}}{c_{\text{acid}} + c_{\text{base}}}$$

Je-li dáno celkové množství látky A , $c_0 = c_{\text{acid}} + c_{\text{base}}$, je puфраční kapacita rovna $\beta = \ln 10 c_{\text{acid}}(c_0 - c_{\text{acid}})$. Hledáme maximum této funkce. Derivace $d\beta/dc_{\text{acid}} = \ln 10(c_{\text{A, celkem}} - 2c_{\text{acid}})$ je rovna nule pro $c_{\text{acid}} = c_0/2$, tj. $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$; snadno ověříme, že se jedná o maximum. **Maximální puфраční kapacity je tedy dosaženo pro ekvimolární směs.** Z Hendersonovy–Hasselbalchovy rovnice pak vyplývá, že $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Na obr. 3.6 jsou jako příklad uvedeny výsledky výpočtů⁶ pro octanový pufr (směs 0.1 mol dm^{-3} $\text{CH}_3 \text{COOH}$ a 0.1 mol dm^{-3} $\text{CH}_3 \text{COONa}$). Křivka vpravo je převrácenou hodnotou derivace křivky vlevo. Maximální puфраční kapacita tedy odpovídá nejmenší směrnici křivky vlevo, což nastane pro $\Delta c_{\text{base}} = 0$, tj. $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$.

⁶Bez Hendersonovy–Hasselbalchovy aproximace, avšak stále s $\gamma = 1$



Obrázek 3.6: Vlevo: pH octanového pufru ($c_{\text{acid}} = c_{\text{base}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) v závislosti na množství přidané báze Δc_{base} . Vpravo: pufrací kapacita za stejných podmínek

Pamatujte

Pro koncentraci $[\text{H}^+]$ v pufru platí Hendersonova–Hasselbalchova rovnice:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}}$$

např. $c_{\text{acid}} = [\text{R-COOH}]$, $c_{\text{base}} = [\text{R-COONa}]$ nebo $c_{\text{acid}} = [\text{RNH}_3\text{Cl}]$, $c_{\text{base}} = [\text{RNH}_2]$. Pro $c_{\text{acid}} = c_{\text{base}}$ platí $\text{pH} = \text{p}K_a$ a pufrací kapacita je maximální.

Vztahy platí, pokud jsou koncentrace řádově větší než K_a a také K_w (a tedy $[\text{H}^+]$ a $[\text{OH}^-]$ lze proti c_{base} a c_{acid} zanedbat) a pokud jsou c_{base} a c_{acid} alespoň řádově stejné. To je v běžných případech splněno.

Kapitola 4

Statistická termodynamika light

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.

4.1 Ideální plyn

V kurzu Fyzikální chemie 1 jste stavovou i kalorickou rovnici ideálního plynu přijali na základě experimentu:

$$\begin{aligned} pV &= nRT && \text{stavová rovnice} \\ U(V, T) &= U(T) && \text{kalorická rovnice} \end{aligned}$$

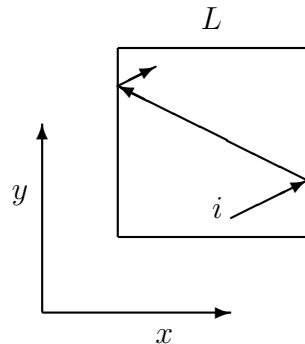
V tomto oddíle obě rovnice odvodíme ze zákonů mechaniky na základě představ tzv. kinetické teorie plynů. Ta byla formulována v moderní formě r. 1738 Danielelem Bernoullim a rozpracována v druhé polovině 19. století Rudolfem Clausiem, Jamesem Clerkem Maxwellem a Ludwigem Boltzmannem. Kinetická teorie plynů vychází z představy atomů nebo molekul, které se pohybují prostorem. Zde se budeme zabývat pouze ideálním plynem. Jeho molekuly jsou tak malé, že se (téměř) nesrážejí (jsou to hmotné body) a nemají vnitřní stupně volnosti. (Kinetická teorie plynů se ovšem zabývá i srážkami molekul a

umí z nich spočítat třeba viskozitu nebo tepelnou vodivost plynu.) Pohyb molekul je neuspořádaný (chaotický), a proto je možné jej popisovat pouze statisticky.

4.1.1 Stavová rovnice ideálního plynu a interpretace teploty

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 a její nárazy do stěn krychle kolmých k vektoru $(1, 0, 0)$, viz obr. vpravo. 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

$$pV = \frac{2}{3} E_{\text{kin}} \quad (4.1)$$

Ale kde je teplota? Jak tento vztah souvisí se stavovou rovnicí ideálního plynu, kterou znáte ve tvaru $pV = nRT$? Potíží je v tom, že mechanika sama o sobě nezná pojem teploty. Teplota je pojem termodynamiky. Srovnáním (4.1) s $pV = nRT$ dostaneme tvrzení, že **teplota je mírou kinetické energie molekul**. Vyrobitme-li teploměr z ideálního plynu, umíme změřit (v energetických jednotkách) teplotu jakéhokoliv systému.

4.1.2 Ekvipartiční princip

Rozeberme vztah (4.1) 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

$$pV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = \frac{f}{3} k_B T = \frac{2}{3} E_{\text{kin}}$$

kde $k_B = R/N_A = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 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

$$\frac{E_{\text{kin}}}{f} = \frac{1}{2}k_B T \quad (4.2)$$

To je speciální případ tzv. **ekvipartičního principu**. Výraz $k_B T$ se někdy interpretuje jako „tepelné kvantum“ neboli množství energie, které má atom (resp. stupeň volnosti) snadno k dispozici za dané teploty.

Vrátíme-li se zpět k molárním jednotkám ($f = 3N_A$), máme pro izochorickou molární tepelnou kapacitu jednoatomového plynu

$$C_{V_m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}R \quad (4.3)$$

což dobře souhlasí s experimentem pro vzácné plyny.

Ideálního plynu (v chemii) se neskládá jen z bodových částic, ale uvažují se i vnitřní stupně volnosti – rotace, vibrace, příp. elektronové přechody.

U lineárních molekul jako N_2 máme rotaci, která je popsána dvěma stupni volnosti, tedy $C_{V_m} = \frac{5}{2}R$. 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).

Poznámka. Kdybychom vibrační stupně volnosti (např. pro těžší atomy a vyšší teploty) mohli popisovat klasicky a kdyby tyto stupně volnosti byly popsány dostatečně přesně kvadratickou funkcí (harmonickým potenciálem), dostali bychom $k_B T$ na každý vibrační stupeň volnosti. To je proto, že člen $\frac{1}{2}k_B T$ 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

energií, v případě harmonických vibrací máme dva, jeden pro kinetickou a jeden pro potenciální energii.

4.1.3 Kalorická rovnice

Pro úplný termodynamický popis látky nám stavová rovnice nestačí. Jednotlivé molekuly ideálního plynu navzájem neinteragují, a proto je jedno, jak jsou daleko od sebe; vnitřní energie ideálního plynu proto nezávisí na objemu (ani tlaku). Závisí však na teplotě, $U_{\text{id. plyn}} = U(T)$; pro jednoatomové molekuly bez vnitřních stupňů volnosti dokonce víme, jak, protože z (4.1) dostaneme

$$U = E_{\text{kin}} = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}nRT$$

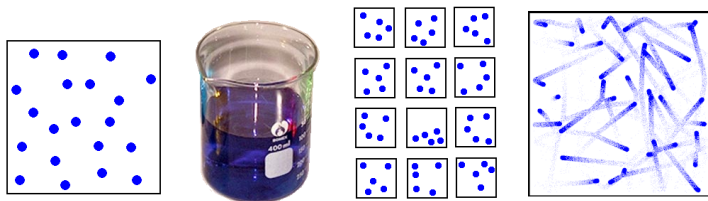
Jak si jistě pamatujete z přednášek fyzikální chemie, z obou rovnic (stavové a kalorické) za použití druhého termodynamického zákona (přes Carnotův cyklus) dostaneme, že kinetická teplota T zavedená výše je tzv. absolutní termodynamická teplota. To znamená, že po dělení elementárního vyměněného tepla δQ touto teplotou dostaneme úplný diferenciál stavové funkce (totiž entropie): $dS = \delta Q/T$.

4.2 Pravděpodobnost

4.2.1 Mikrostav, makrostav, soubor

Každý vědní obor si zavádí vlastní terminologii. Nejinak je tomu ve statistické termodynamice.

Termínem **mikrostav** (též jen stav nebo konfigurace) označujeme úplný okamžitý stav (popis) systému. Při kvantovém popisu reality to může být vlnová funkce, ψ . V pří-



Obrázek 4.1: Mikrostav, makrostav a soubor

padě použití klasické mechaniky si představte polohy a rychlosti¹ všech částic v daném okamžiku, pro N bodových částic tedy $\psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$. Mikrostav je statický pojem, v čase se systém vyvíjí; tomuto časovému vývoji říkáme trajektorie.

Makrostav je to, co pozorujeme (např. tekutou vodu o určité hustotě a vnitřní energii). Základní myšlenkou statistické termodynamiky je, že makrostav vzniká jako průměr obrovského množství mikrostavů. Např. o tlaku plynu lze hovořit pouze tehdy, jestliže nárazů molekul na stěnu nasbíráme dostatečné množství, tj. měříme dost dlouho. Jinými slovy, tlak je časovou střední hodnotou okamžitého tlaku.

Jestliže známe pro každý mikrostav jeho pravděpodobnost, mluvíme o statistickém **souboru**. Můžeme si ho představit jako nesmírně velikou hromadu mikrostavů takovou, že pravděpodobnost, se kterou z této hromady vybereme mikrostav, je stejná jako pravděpodobnost, ze které v náhodném čase vybereme mikrostav z trajektorie.

Úkolem statistické termodynamiky je cesta od souboru k makrostavu, tedy popsat vlastnosti statistického souboru a vypočítat z něj makroskopické měřitelné veličiny,

4.2.2 Mikrokanonický soubor

Z přednášek o kvantové teorii víte, že systému v pevném objemu V lze přiřadit vlastní kvantové stavy ψ tak, že každému stavu (tedy mikrostavu) odpovídá hodnota vlastní

¹z teoretických důvodů ještě lépe hybnosti

energie $\mathcal{E}(\psi)$. Je-li v systému mnoho částic, je počet těchto stavů těžko představitelné obrovské číslo, kterého se však žádný správný teoretik nezalekne. Kromě toho jsou stavy zpravidla degenerované, tedy jedné hodnotě energie vyhovuje mnoho stavů ψ .

Uvažujme nyní izolovaný systém. Kromě toho, že počet částic se nemění, nedochází ani k výměně energie v žádné formě (teplo, práce). Energie systému E je tedy konstantou a je rovna (až na případnou aditivní konstantu) vnitřní energii systému. Stále však může existovat mnoho způsobů (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

$$\pi(\psi) = \frac{1}{W} \quad \text{pro všechny stavy } \psi \text{ takové, že } \mathcal{E}(\psi) = E$$

kde $\pi(\psi)$ označuje pravděpodobnost stavu ψ , $\mathcal{E}(\psi)$ je energie stavu a W je počet stavů. Tento předpoklad se nazývá **ergodická hypotéza**. Neplatí pro některé jednoduché systémy, avšak pro dostatečně složité systémy, které se vyvíjejí chaoticky, vyhovuje dobře.

Makrostav (to, co pozorujeme v přírodě) si můžeme představit tak, že tyto mikrostavy rychle přecházejí jeden na druhý. Pozorujeme-li systém dost dlouho, zjistíme, že pravděpodobnost výskytu všech stavů je 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

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{\psi} X(\psi)}{W} \quad (4.4)$$

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.

Příklad. „Kvantový“ systém hrací kostka se po hodu vyskytuje v jednom z $W = 6$ stavů, které můžeme symbolicky zapsat jako $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$. Předpokládejme, že hrajeme velmi primitivní

hru: hráč vsadí (dá bankéři) 1 korunu a hodí; padne-li 6, bere 5 Kč, jinak nic. Kolik hráč v průměru vyhraje nebo prohraje v jednom kole?

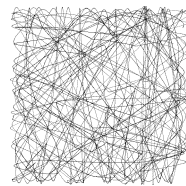
Řešení. Pozorovatelnou veličinu „výhra“ označme symbolem X . Hodnoty této veličiny v jednotlivých stavech jsou $X(1) = X(2) = X(3) = X(4) = X(5) = -1$ (nic nevyhraje, odevzdal ale 1 Kč) a $X(6) = 4$ (vyhraje 5, ale 1 vsadil). Průměrná výhra je

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_{\psi} X(\psi)}{W} = \frac{-1 - 1 - 1 - 1 - 1 + 4}{6} = -\frac{1}{6}$$

Hráč tedy *v průměru* prohraje 1/6 Kč v jednom kole. Samozřejmě může náhodou vyhrát. Ale sedí-li u hracího stolu celý večer a sehraje celkem 1200 her, bude se jeho průměrná výhra pohybovat kolem $1200 \times \langle X \rangle = -200$ Kč. ■

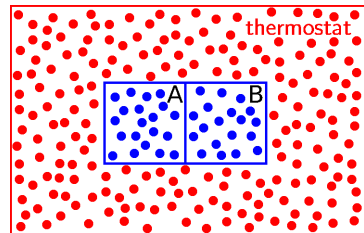
Poznámka. Kvantová mechanika již obsahuje pojem pravděpodobnosti, takže formulace ergodické hypotézy jako „pravděpodobnosti stavů jsou stejné“ je přirozená. Pokud však používáme klasickou mechaniku, pak místo vlastní funkce ψ máme polohy a hybnosti všech molekul, které tvoří tzv. fázový prostor. Přířímým důsledkem pohybových rovnic klasické mechaniky (ve formě tzv. Hamiltonových rovnic) je, že se při časovém vývoji zachovává objem (elementu) fázového prostoru (Liouvilleův teorém). To si lze představit tak, že budeme uvažovat mrak blízkých bodů ve fázovém prostoru, tedy několik systémů s velmi podobnými počátečními polohami a hybnostmi. Systémy necháme vyvíjet v čase. Toto je mechanická verze výše uvedeného tvrzení „mikrostavy rychle přecházejí jeden na druhý“. Liouvilleův teorém říká, že mrak bodů bude měnit tvar, ale hustota bodů zůstane stejná. Je-li systém dostatečně chaotický, navštíví všechny body nadplochy fázového prostoru odpovídající stejné energii stejně často.

V systému s nulovou potenciální energií to znamená, že trajektorie částic vyplní prostor stejně hustě (na obr. jsou trajektorie pěti částic v boxu s odpudivými stěnami). Statistická termodynamika vzniklá v 19. století používala jazyk klasické mechaniky, místo pravděpodobnosti se používala hustota pravděpodobnosti a místo rov. (4.4) byl jistý integrál. Jazyk kvantové teorie se sumami je pro studenty jednodušší.



4.2.3 Kanonický soubor

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,

$$\pi(E_{1+2}) = \pi(E_1 + E_2) = \pi(E_1) \pi(E_2)$$

Je to podobné, jako když pravděpodobnost padnutí šestky při hodu jednou kostkou je $1/6$ a padnutí dvou šestek při hodu dvěma kostkami je $1/36$. Po zlogaritmování máme

$$\ln \pi(E_1 + E_2) = \ln \pi(E_1) + \ln \pi(E_2) \quad (4.5)$$

Pokud má tato rovnice platit pro *jakékoliv* hodnoty E_1 a E_2 , musí být $\ln \pi(E)$ *lineární*

funkcí E , tedy

$$\ln \pi(E_i) = \alpha_i - \beta E_i \quad \Rightarrow \quad \pi(E_i) = e^{\alpha_i - \beta E_i} \quad (4.6)$$

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,

$$1 = \sum_{\psi} \pi(\psi) = \sum_{\psi} e^{\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)} = e^{\alpha} \sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)} \quad \Rightarrow \quad e^{-\alpha} = \sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}$$

Její fyzikální význam odvodíme až v odd. 4.3.

Konstanta β je daná vlastnostmi termostatu. Veličina, která je stejná v termostatu i v systému (jsou v rovnováze), je podle 0. věty empirická teplota, tedy β bude souviset s teplotou. Číslo $e^{\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)}$ se nazývá **Boltzmannova pravděpodobnost**. Bez normalizace, tj. pouze

$$\pi(\psi) \propto e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}$$

se nazývá **Boltzmannova váha** či **faktor**.

Stavů se stejnou hodnotou energie může být (a obvykle je) mnoho. Každý z nich má danou Boltzmannovu pravděpodobnost. Pravděpodobnost toho, že systém má danou energii, je daná součinem Boltzmannovy pravděpodobnosti a počtu takových stavů; počet kvantových stavů se stejnou energií se nazývá (stupeň) degenerace dané energetické hladiny, příp. statistická váha.

Vztah (4.4) pro střední hodnotu musíme zobecnit. V (4.4) byla pravděpodobnost stavu $\pi(\psi) = 1/W$, nyní je dána funkcí energie (4.6), $\pi(\psi) = \pi(\mathcal{E}(\psi))$. Každý stav započteme s pravděpodobností, se kterou se vyskytuje,

$$\langle X \rangle = \sum_{\psi} X(\psi) \pi(\mathcal{E}(\psi)) = \sum_{\psi} X(\psi) e^{\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)} = \frac{\sum_{\psi} X(\psi) e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}}{\sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)}} \quad (4.7)$$

Např. vnitřní energie je nyní dána střední hodnotou

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle \quad (4.8)$$

Poznámka. Možná je na místě poněkud ukecaná vsuvka ilustrující princip střední hodnoty. Řekněme, že studujeme vliv nadmořské výšky na obsah hemoglobinu v krvi. Zajistíme si vzorek obyvatel, kteří žijí ve výšce $h = 0$ m nad mořem (dejme tomu přesněji v rozsahu výšek 0 až 1 m) a zjistíme, že mají v krvi určité množství hemoglobinu, které označíme $X(0)$. Známe tedy funkci $X(h)$, která udává průměrné množství hemoglobinu v krvi (tato funkce s výškou roste). Jaké je ale průměrné množství hemoglobinu v krvi náhodně vybraného člověka? Jistě nemůžeme průměrovat jen funkci $X(h)$, protože na pobřeží žije víc lidí než ve velehorách. Označme počet lidí žijících ve výšce h symbolem $N(h)$. Tímto číslem budeme vážit zjištěné množství hemoglobinu. Střední obsah hemoglobinu v krvi je

$$\langle X \rangle = \frac{\sum_h X(h)N(h)}{\sum_h N(h)}$$

Toto je analogií pravé strany rov. (4.7). Všimněte si také, že $\sum_h N(h)$ je celkový počet lidí. Ve spojitém případě (výšky nedělíme po metru) přejdou sumy na integrály:

$$\langle X \rangle = \frac{\int X(h)N(h)dh}{\int N(h)dh}$$

Dále si můžeme definovat pravděpodobnost, že člověk žije ve výšce h , vztahem $\pi(h) = N(h)/\sum_h N(h)$. Pak

$$\langle X \rangle = \sum_h X(h)\pi(h) \quad \text{případně} \quad \langle X \rangle = \int X(h)\pi(h)dh$$

což ovšem není nic jiného než rov. (4.7). └

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. 4.1). Vypočteme 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 (4.7) máme (pro spojité hodnoty $\vec{v}$ přejde součet na integrál)

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{\psi} \mathcal{E}(\psi) \pi(\mathcal{E}(\psi))}{\sum_{\psi} \pi(\mathcal{E}(\psi))} = \frac{\int \frac{1}{2}m\vec{v}^2 \pi(\frac{1}{2}m\vec{v}^2) d\vec{v}}{\int \pi(\frac{1}{2}m\vec{v}^2) d\vec{v}} \quad (4.9)$$

kde $\int d\vec{v} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z$ (integruje se přes všechny možné hodnoty rychlosti). Po poněkud nepřijemném výpočtu dostaneme

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \quad (4.10)$$

Poznámka. Tento výpočet bohužel vyžaduje trochu matematiky. Snad si ještě vzpomenete na vzorec (Gaussův integrál)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (4.11)$$

Užitečným trikem nejen ve statistické termodynamice je derivace podle parametru. Vztah (4.11) zderivujeme podle parametru A ,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial A} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Ax^2) dx &= \frac{\partial}{\partial A} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \\ \int_{-\infty}^{\infty} (-x^2) \exp(-Ax^2) dx &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A^3}} \end{aligned}$$

Tento vztah spolu s (4.11) použijeme v (4.9) a dostaneme výsledek (4.10). └

Energie jednoho molu je N_A krát větší než energie jedné molekuly, $U = N_A \frac{3}{2} \frac{1}{\beta}$, což se má rovnat $U = \frac{3}{2} RT$ podle rovnice (4.3). Z toho dostaneme hledaný vztah pro β

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

kde

$$k_B = R/N_A = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

je tzv. Boltzmannova konstanta. Boltzmannův faktor je tedy

$$e^{-\mathcal{E}(\psi)/k_B T} \quad (4.12)$$

Ale to už jsme někde viděli!

Ve výše uvedených vztazích je $\mathcal{E}(\psi)$ resp. E skutečná energie daného systému molekul (vyjádřená v J); je-li systém jedna molekula, pak je to její energie. Budeme-li, jak je v chemii zvykem, vyjadřovat energii na jeden mol, tedy v J mol^{-1} , bude $\beta = 1/RT$ a příslušné výrazy budou mít tvar

$$e^{-\text{energie}/RT}$$

Ale to už jste při studiu fyzikální chemie viděli!

- 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 $\exp(-E^*/RT)$. Pro rychlostní konstantu pak dostaneme Arrheniův vztah $k = A \exp(-E^*/RT)$, kde A je konstanta (ve skutečnosti na teplotě slabě závisí, viz odd. 1.4.2). Vidíme, že je-li aktivační energie srovnatelná s „tepelným kvantem“ $k_B T$, může reakce snadno proběhnout, naopak je-li aktivační energie mnohokrát větší než $k_B T$, bude hodnota exponenciály extrémně malá a rychlost reakce zanedbatelná.
- Energie potřebná k přenesení molekuly (v „chemických“ jednotkách jednoho molu) z kapaliny do páry je $\Delta_{\text{výp}} H_m$, pravděpodobnost nalezení molekuly v páře je pak úměrná $\exp(-\Delta_{\text{výp}} H_m/RT)$. Pravděpodobnost nalezení molekuly je úměrná hustotě a ta je v ideálním plynu úměrná tlaku. Výsledek souhlasí s integrovaným tvarem

Clausiovy–Clapeyronovy rovnice

$$p = p_0 \exp \left[\frac{-\Delta_{\text{výp}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] = \text{const} \cdot \exp \left(\frac{-\Delta_{\text{výp}} H_{\text{m}}}{RT} \right)$$

který jste odvodili ve Fyzikální chemii I za předpokladu, že $\Delta_{\text{výp}} H_{\text{m}}$ nezávisí na teplotě.

A ještě jednou jinak: barometrická rovnice

Příklad. Vypočtete tlak vzduchu ve výšce $h = 8850 \text{ m}$ za teploty 0°C , je-li na hladině moře normální tlak. Předpokládejte, že zemská atmosféra je v rovnováze, tedy zanedbejte vítr, vliv slunečního záření atd.

Řešení. Energie molekuly o rychlosti v je dána vztahem

$$E = mgh + \frac{1}{2}mv^2$$

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

$$p = p^{\text{st}} \exp(-\beta mgh) = p^{\text{st}} \exp \left(-\frac{mgh}{k_{\text{B}}T} \right) = p^{\text{st}} \exp \left(-\frac{Mgh}{RT} \right) \quad (4.13)$$

Dosadíme střední molární hmotnost vzduchu $M = 29 \text{ g mol}^{-1}$ a máme

$$p = 101.325 \text{ kPa} \exp \left(-\frac{29 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot 9.81 \text{ m s}^{-2} \cdot 8850 \text{ m}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} \right) = 33.4 \text{ kPa}$$

(Jednotky v argumentu exponenciály se pokrátily, protože $J = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$.) ■

Barometrickou rovnicí 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 $dp = p(h + dh) - p(h)$ při změně výšky o dh . Hydrostatický tlak sloupce vzduchu o výšce dh je $-dh g \varrho$ (tlak s výškou klesá, proto záporné znaménko). Hustota je podle stavové rovnice ideálního plynu rovna $\varrho = Mp/(RT)$, a proto

$$dp = -dh g \varrho = -dh g \frac{Mp}{RT}$$

po separaci proměnných a integraci s podmínkou $p(0) = p^{\text{st}}$

$$\int_{p^{\text{st}}}^p \frac{dp}{p} = - \int_0^h dh \frac{gM}{RT}$$

dostaneme opět barometrickou rovnici (4.13).

Nad vzorcem je užitečné se zamyslet. Nechť je molekula v určité výšce. Pod vlivem nárazů ostatních molekul a tíhové síly se může pohybovat nahoru i dolů; pravděpodobnost, že se bude pohybovat nahoru, je vždy menší, než že se bude pohybovat dolů. Máme-li molekulu u hladiny moře, dolů již ovšem utéci nemůže. Po dosazení $h = 80$ m snadno zjistíme, že ve výšce 80 m je pravděpodobnost výskytu molekuly o 1 % menší než u hladiny (tedy je 0.99), stejně tak ve výšce 160 m je pravděpodobnost výskytu molekuly o 1 % menší než ve výšce 80 m, celkem tedy 0.99² hodnoty u hladiny, protože na každém místě se může nezávisle „rozhodnout“, zda poputuje nahoru či dolů, přičemž preference směru dolů je v každém místě stejná. Jinými slovy, pravděpodobnost výskytu molekuly ve výšce 160 m je **součinem** pravděpodobností, že popoleze dvakrát o 80 m, zatímco její energie je **dvojnásobná**.

Představme si nyní, že máme molekuly dvě; jsou obě v ideálním plynu, takže se neovlivňují. Pravděpodobnost, že nalezneme obě dvě ve výšce 80 m, je rovna druhé mocnině

pravděpodobnosti, že tam nalezneme jednu, totiž 0.99^2 násobku pravděpodobnosti molekul u hladiny moře. Faktor 0.99^2 je stejný jako pro jednu molekulu u hladiny moře a druhou ve výšce 160 m – protože v obou případech má spojený systém obou molekul stejnou energii, a pravděpodobnost závisí jen na energii.

4.3 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 energie², které tvoří jádro chemické termodynamiky.

Abychom odvodili korespondenci s termodynamikou, napíšme vnitřní energii, která je střední hodnotou energie

$$U = \sum_{\psi} \pi(\psi) \mathcal{E}(\psi)$$

Malá změna této veličiny je

$$dU = \sum_{\psi} \pi(\psi) \cdot d\mathcal{E}(\psi) + \sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \mathcal{E}(\psi) \quad (4.14)$$

Člen $d\mathcal{E}(\psi)$ znamená, že se změnila energetická hladina (energie stavu ψ), člen $d\pi(\psi)$ znamená, že se změnila pravděpodobnost výskytu stavu ψ . Z termodynamiky víme, že se tato změna má rovnat

$$dU = -p dV + T dS \quad (4.15)$$

Rovnají se oba vztahy?

²V chemii se (nepřesně) používá termín „volná energie“ pro Gibbsovu nebo Helmholtzovu energii (podle podmínek). Fe fyzice znamená termín „volná energie“ pouze Helmholtzovu energii; Gibbsova energie je „volná entalpie“

První člen v (4.14) 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 dx . Tím se změní vlastní funkce ψ a následně se energie změní o $d\mathcal{E}(\psi)$. Tato změna energie se rovná mechanické práci, tedy až na znaménko součinu síly F a dráhy dx , tedy $d\mathcal{E}(\psi) = -Fdx = -F/\mathcal{A} \cdot d(\mathcal{A}x) = -p(\psi)dV$, 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 (4.14) je tedy objemová práce $-p dV$.

Druhý člen v (4.14) naopak zahrnuje vliv změny pravděpodobnostního rozdělení $\pi(\psi)$ za konstantního objemu (a tedy 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 TdS ve vztahu (4.15). Abychom hledanou korespondenci dostali, vyjádříme nejprve $\mathcal{E}(\psi)$ pomocí pravděpodobnosti z (4.6),

$$\mathcal{E}(\psi) = \frac{1}{\beta}[\alpha - \ln \pi(\psi)]$$

a dosadíme do druhého členu v (4.14),

$$\sum_{\psi} d\pi(\psi)\mathcal{E}(\psi) = \sum_{\psi} d\pi(\psi)\frac{1}{\beta}[\alpha - \ln \pi(\psi)] = -\frac{1}{\beta} \sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \ln \pi(\psi)$$

Při úpravě jsme použili vztah

$$\sum_{\psi} d\pi(\psi) = 0 \quad (4.16)$$

který snadno odvodíme diferencováním normovací podmínky $\sum_{\psi} \pi(\psi) = 1$ (vyjádřeno slovy, abyste se nebáli derivací: když $\pi(\psi)$ vzroste, $d\pi(\psi)$ je kladné, když $\pi(\psi)$ klesne, je $d\pi(\psi)$ záporné; protože součet je jedna, musejí některé $d\pi(\psi)$ vzrůst a jiné klesnout).

Rovnici (4.16) použijeme nyní ještě jednou, abychom ukázali, že

$$\sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \ln \pi(\psi) = d \sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi)$$

Druhý sčítanec v (4.14) je tedy

$$\sum_{\psi} d\pi(\psi) \cdot \mathcal{E}(\psi) = -k_B T d \left[\sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi) \right]$$

Porovnáním s TdS dostaneme entropii³ jako funkci pravděpodobnosti stavů,

$$S = -k_B \sum_{\psi} \pi(\psi) \ln \pi(\psi) \quad (4.17)$$

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

$$S = k_B \ln W \quad (4.18)$$

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 $S_{1+2} = S_1 + S_2$.

Poznámka. Zbývá určit fyzikální význam parametru α . Z (4.17) po dosazení za $\ln \pi$ z (4.6) dostaneme

$$S = -k_B \sum_{\psi} \pi(\psi) [\alpha - \beta \mathcal{E}(\psi)] = -k_B \alpha + \frac{U}{T} \quad (4.19)$$

³Přesněji: až na aditivní konstantu, kterou položíme rovnu nule např. z toho důvodu, aby byla entropie aditivní

a tedy

$$\alpha = \frac{U - TS}{k_B T} = \frac{F}{k_B T}$$

kde F je vám dobře známá Helmholtzova energie. Z toho zároveň plyne důležitý vztah

$$F = -k_B T \ln \left[\sum_{\psi} e^{-\beta \mathcal{E}(\psi)} \right] \quad (4.20)$$

kde suma v hranatých závorkách je stejná jako ve jmenovateli (4.7), nazývá se **kanonická partiční funkce** nebo **statistická suma** a obvykle se značí Q nebo Z . Její význam je podobný počtu všech konfigurací W v mikrokanonickém souboru s tím, že jednotlivé mikrostavy zde započítáváme s váhou úměrnou Boltzmannovu faktoru. Mikrostavy s malou energií⁴ mají vyšší zastoupení, mikrostavy s vysokou energií vzhledem k $k_B T$ jsou málo populované (jsou špatně dostupné). Partiční funkci můžeme tedy interpretovat jako „počet dostupných mikrostavů“.

Z (4.20) lze alespoň v principu spočítat libovolnou termodynamickou veličinu (je to opakování Fyzikální chemie pro bakaláře)

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

$$U = F + TS, \quad H = U + pV, \quad G = F + pV$$

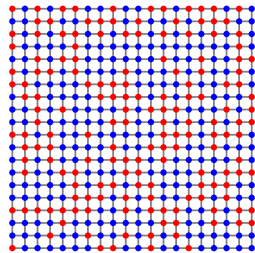
Výpočty partiční funkce jsou jádrem statistické termodynamiky. V tomto kurzu se však jimi již zabývat nebudeme.

⁴Zpravidla definujeme $\mathcal{E}(\psi) = 0$ pro základní stav (s nejnižší energií)

4.4 Ještě něco o entropii

4.4.1 Ideální roztok

S ideálním roztokem jste se setkali v kurzu Fyzikální chemie 1. Je to taková směs, kde molekula nepozná, zda je obklopena kama-rády stejného či jiného druhu, v obou případech má stejnou energii i „volnost pohybu“ (entropii). Dostatečně řídká směs ideálních plynů je ideální, protože každá molekula je obklopena stejným vakuem. V ideálním směsném krystalu je energie všech konfigurací stejná, pro energie sousedů platí $E_{11} = E_{12} = E_{22}$.



S mícháním je však spojena směšovací entropie. Pokusme se ji spočítat z Boltzmannovy rovnice pro směsný krystal. Použijeme vzorec pro mikrokanonický soubor, protože podle předpokladu se mícháním energie nemění.

Smícháme N_1 molekul látky 1 a N_2 molekul látky 2. Počet možností, jak molekuly po mřížce rozmístit, je dán kombinačním číslem

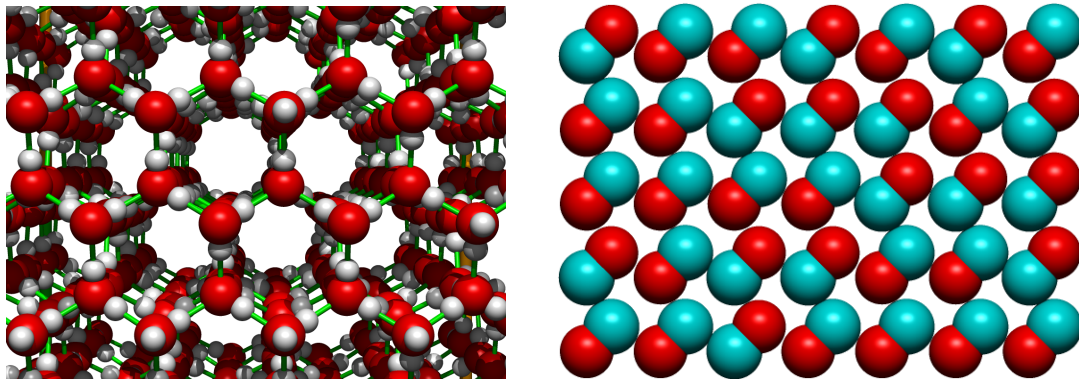
$$W = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

Pro úpravy výrazů použijeme tzv. Stirlingův vzorec, $\ln N! \approx N \ln N - N$, viz Dodatek A.12:

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 \\ &= (N_1 + N_2) \ln N - (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 \end{aligned}$$

a po reorganizaci členů

$$S = k_B \ln W \approx -k_B \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} \right)$$



Obrázek 4.2: Reziduální entropie. **Vlevo:** krystal hexagonálního ledu za nulové teploty obsahuje chaotické uspořádání protonů, jeho entropie tedy není nulová. **Vpravo:** v krystalu CO má každá molekula náhodnou orientaci a tedy entropii $k_B \ln 2$

nebo chcete-li pro jeden mol ($x_1 = N_1/N$)

$$S_m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

což jste odvodili ve Fyzikální chemii 1 pro směs ideálních plynů. Všimněte si podobnosti s rov. (4.17).

4.4.2 Reziduální entropie krystalů

Ve Fyzikální chemii 1 jste se dověděli, jak vypočítat entropii třeba vodní páry z termochemických dat integrací tepelné kapacity, $\int dT C_p/T$, od absolutní nuly s přičtením $\Delta H/T$ za každý fázový přechod. To byl stav vědění v 19. století. Ale ve třicátých letech 20. století umožnila nová kvantová teorie nakrmit Boltzmannovu rovnici pro entropii údaji odvozenými ze spektroskopických dat a kvantových výpočtů.

Problém byl v tom, že obě hodnoty nesouhlasily.

Nesoulad vyřešil nositel Nobelovy ceny Linus Pauling. Všiml si, že krystal ledu za nulové teploty není jedna přesně určená konfigurace, ale obsahuje chaotické pozice protonů mezi atomy kyslíku, viz obr. 4.2. Po výpočtu entropie odpovídající této neuspořádanosti (reziduální neboli konfigurační entropie) již obě hodnoty souhlasily. Proto také třetí zákon termodynamiky vyžaduje, aby základní stav za nulové teploty byl jen jeden (ideální krystal).

Jednodušším příkladem reziduální entropie je krystal oxidu uhelnatého. Tato molekula má malý dipólový moment a za dostatečně nízké teploty v krystalu nerotuje. V krystalu tak „zamrzne“ chaos. Každá molekula má dvě možnosti orientace, které jsou (téměř) stejně pravděpodobné. Reziduální entropie na jednu molekulu je tedy $k_B \ln 2$, molární reziduální entropie je $S_m = N_A k_B \ln 2 = R \ln 2$. Podobně se chová oxid dusný NNO (lineární molekula).

Poznámka. Výpočet reziduální entropie ledu je složitější. V krystalu ledu je každá molekula vázaná čtyřmi vodíkovými vazbami k sousedním molekulám. Na každé spojnici sousedních kyslíků je tedy jeden vodík; k jednomu z těchto kyslíků je vázán kovaletně, k druhému vodíkovou vazbou. Molekula ledu v mřížce může nabývat $6 = \binom{4}{2}$ orientací. Pokud by ale byly všechny molekuly otočeny náhodně, v mnoha případech by se mezi sousedními kyslíky setkaly buď dva vodíky nebo dva elektronové páry a nedošlo by k vytvoření vodíkové vazby. Podle Paulinga můžeme říci, že každá vazba by byla s pravděpodobností $\frac{1}{2}$ špatně. Na jednu molekulu vody připadají v mřížce dvě vazby (nikoliv čtyři, protože vazba spojuje dvě molekuly). Entropii připadající na molekulu vody můžeme proto odhadnout výrazem $k_B \ln(6/2^2)$, což po znásobení N_A dává molární reziduální entropii $S_m = R \ln 1.5$. Přesnější výpočet (předpokládající stále, že energie všech konfigurací jsou stejné, což je také aproximace) dává $S_m = R \ln 1.50747$.

4.4.3 Informační entropie

Entropie je vyjádřením chaosu. Udržování řádu v chaotickém prostředí něco stojí – tím více, čím vyšší je teplota. Vzpomeňte si na definici Gibbsovy energie

$$G = H - TS$$

Za teploty T tedy snížení entropie o ΔS stojí alespoň $T\Delta S$ energie resp. reverzibilní práce.

Jako příklad uvažujme informační entropii DNA. Za předpokladu zcela náhodného uspořádání párů bází je molární informační entropie rovna $R \ln 4$, protože máme čtyři báze. V živém organismu je ale potřeba mít na daném místě přesně danou bázi. Odpovídající Gibbsova energie (při 37°C) je

$$\Delta G = -RT \ln 4 = -3.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

To znamená, že při syntéze DNA potřebujeme kromě vlastní chemické energie vazeb **navíc** energii alespoň 3.6 kJ mol^{-1} na jeden pár bází, abychom zajistili bezchybnou replikaci genetického kódu – ve skutečnosti ovšem mnohem více, protože procesy neprobíhají s teoreticky maximální účinností. Pro srovnání, dostupná Gibbsova energie reakce $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$ je (za běžných podmínek v buňce) rovna $\Delta_r G_m = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Poznámka. Tato úvaha je ilustrací obecného Landauerova principu: Jakákoliv logicky nevratná operace, jako vymazání bitu, je doprovázena zvýšením entropie minimálně o $k_B \ln 2$ na bit v těch stupních volnosti systému (zařízení zpracovávajícím informace nebo okolí), které neunesou informaci.

Pamatujte

V mikrokanonickém souboru mají všechny mikrostavy (konfigurace) stejnou energii a pravděpodobnost. Entropie tohoto souboru je rovna $k_B \ln W$, kde W je počet mikrostavů.

V kanonickém souboru o teplotě T je pravděpodobnost nalezení mikrostavu ψ úměrná Boltzmannovu faktoru $\exp(-\mathcal{E}/k_B T)$. Entropie je daná rov. (4.17). I v tomto případě entropie

vyjadřuje neuspořádanost systému, tj. počet mikrostavů (se započtením jejich pravděpodobností), které může systém zaujmout.

Ke zvýšení pořádku (např. k výběru jednoho mikrostavu z mnoha možných), je nutno vynaložit (za konstantní teploty a tlaku za předpokladu nulové změny entalpie) práci alespoň rovnou součinu teploty a příslušné změny (konfigurační či informační) entropie.

Kapitola 5

Transportní jevy

Transportem v nerovnovážné termodynamice rozumíme tok způsobený jistou termodynamickou silou, která se dá vyjádřit jako gradient (zobecněného) chemického potenciálu. Např. tok tepla je způsoben rozdílem teplot, termodynamickou silou je gradient teploty (který lze převést na gradient chemického potenciálu molekul za různých teplot); elektrický proud je způsoben elektrickým polem (gradientem elektrochemického potenciálu, odd. 8.2.1), tok hybnosti gradientem rychlosti (je příčinou viskozity). Obecně je tok vyjádřen vektorem $\vec{J}$, který vyjadřuje, kolik veličiny proteče jednotkovou plochou (kolmo) za jednotku času¹. Pro malé toky předpokládáme lineární úměrnost

$$\vec{J} = -\xi \vec{\mathcal{F}} \quad (5.1)$$

kde $\mathcal{F}$ je termodynamická síla a ξ příslušný transportní koeficient.

Princip si probereme na příkladu difuze.

¹Názvosloví se liší obor od oboru. Někdy **tok** je definován jako integrální veličina = vše co projde danou plochou (průřezem), výše definovaná diferenciální veličina (vektor) se pak nazývá buď **hustota toku** (*flux density*) nebo **intenzita toku**.

5.1 Difuze

5.1.1 První Fickův zákon

Představte si, že nalijete do sklenice sirup a opatrně převrstvíte vodou. I když vodu se sirupem nezamícháte, časem dostane homogenní směs – sladkou obarvenou vodu. Příčinou je **difuze**, čili pohyb molekul z místa s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací. Difuze je třeba odlišovat od **konvekce**, kdy proudí kapalina jako celek; přenos hmoty (tepla ap.) pomocí konvekce je u makroskopických systémů obecně mnohem efektivnější. Při difuzi se pohybují náhodně jednotlivé molekuly. Tento pohyb lze pozorovat v mikroskopu i u poněkud větších objektů (pylová zrnka, krvinky) jako tzv. Brownův pohyb – třesení či chaotické pohyby sem a tam. I když jsou pohyby neuspořádané všemi směry, v průměru jak částice pylu tak molekuly za nějaký čas odcestují na jiné místo, tj. difundují.

Na makroskopické (spojité) úrovni popisujeme rychlost difuze látky i vektorem $\vec{J}_i$, který vyjadřuje množství látky, které proteče jednotkovou plochou (kolmo ke směru vektoru) za jednotku času. Pokud množství látky vyjádříme v molech, bude v SI jednotkou toku $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a jednotkou koncentrace mol m^{-3} ; pro hmotnostní vyjádření jsou jednotky $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ a kg m^{-3} .

Příčinou difuzního toku je **gradient koncentrace**, který zapisujeme různými symboly

$$\vec{\nabla} c_i = \text{grad } c_i = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) c_i = \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}, \frac{\partial c_i}{\partial y}, \frac{\partial c_i}{\partial z} \right)$$

(∇ se nazývá „nabla“). Gradient koncentrace je vektor, který míří ve směru zvyšování koncentrace a jehož velikost je úměrná tomu, jak rychle se koncentrace se vzdáleností zvyšuje.

Tok $\vec{J}_i$ látky i je v nejjednodušším případě úměrný minus gradientu koncentrace,

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$$

Veličina D_i se nazývá koeficient difuze (též difuzivita). Její jednotka je $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, ať použijeme jednotky založené na látkovém množství nebo hmotnosti.

Příklad. Trubice tvaru U délky $l = 20 \text{ cm}$ a průřezu $A = 0.3 \text{ cm}^2$ má na obou koncích fritu. Jeden konec je ponořen v Coca-Cole (11 hm.% cukru) a druhý v čisté vodě. Kolik cukru prodifunduje za den? $D_{\text{sacharoza}}(25^\circ \text{C}) = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Řešení. Hmotnost 110 g cukru v litru odpovídá hmotnostní koncentraci $c_w = 110 \text{ g dm}^{-3} = 110 \text{ kg m}^{-3}$. Gradient koncentrace je $\text{grad } c_w = c_w/l = 550 \text{ kg m}^{-4}$. Difuzivitu převedeme na SI: $D = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1} = 5.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. Tok je tedy (bez znaménka) $J = D \text{ grad } c_w = 2.86 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Po znásobení plochou $A = 0.3 \text{ cm}^2$ a časem 1 den vyjde množství cukru jako

$$m = JAt = 2.86 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{s}^{-1} \times 0.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \times 24 \times 60^2 \text{ s} = 7.4 \times 10^{-7} \text{ kg} = 0.74 \text{ mg}$$

Vidíme, že difuze na makroskopické vzdálenosti je dosti pomalý proces. ■

5.1.2 Einsteinova–Smoluchowského rovnice

Zkusme se na empirický první Fickův zákon podívat z hlediska termodynamické síly a molekul. Tok látky je dán střední rychlostí molekul $\vec{v}_i$:

$$\vec{J}_i = \vec{v}_i c_i$$

Termodynamická síla je gradientem chemického potenciálu²:

$$\vec{\mathcal{F}}_i = -\vec{\nabla} \left(\frac{\mu_i}{N_A} \right) = -\frac{k_B T}{c_i} \vec{\nabla} c_i$$

²Pamatuj: Rozdíl chemických potenciálů = reverzibilní práce, kterou musíme vykonat, abychom částici (nebo mol látky) přenesli z jednoho stavu (místa) do jiného

kde jsme použili vztah pro ideální roztok, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(c_i/c^{\text{st}})$, a $\vec{\nabla} \ln c_i = (1/c_i)\vec{\nabla} c_i$ (derivace složené funkce). Dále $k_B = R/N_A$ je Boltzmannova konstanta.

Pohybuje-li se molekula rychlostí $\vec{v}_i$, působí na ní síla odporu prostředí (přibližně) úměrná rychlosti:

$$\vec{\mathcal{F}}_i^{\text{tření}} = -f_i \vec{v}_i$$

kde f_i je koeficient tření. V ustáleném stavu jsou obě síly v rovnováze,

$$\vec{\mathcal{F}}_i^{\text{tření}} + \mathcal{F}_i = 0 \quad \text{tj.} \quad f_i \vec{v}_i = f_i \frac{\vec{J}_i}{c_i} = -\frac{k_B T}{c_i} \vec{\nabla} c_i$$

Odvodili jsme první Fickův zákon, jen konstantu nazýváme jinak. Porovnáním s Fickovým zákonem ve tvaru $\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$ dostaneme hledaný vztah mezi (makroskopickou) difuzivitou a (mikroskopickým) koeficientem tření molekuly v prostředí, tzv. **Einsteinovu rovnici** (též Einsteinovu–Smoluchowského):

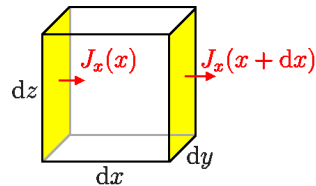
$$D_i = \frac{k_B T}{f_i} \tag{5.2}$$

Pro velké kulovité molekuly o poloměru r_i v kapalině o viskozitě η platí Stokesův vzorec pro koeficient tření, $\lambda_i = 6\pi\eta r_i$, a proto $\vec{\mathcal{F}}_i = 6\pi\eta r_i \vec{v}_i$, a Einsteinova rovnice přejde na **Einsteinovu–Stokesovu rovnici**

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}$$

Pro malé molekuly platí tato rovnice jen přibližně, protože kapalina není v tomto rozlišení kontinuum, molekula nemusí být kulatá a vrstvička kapaliny těsně přiléhající k molekule „klouže“. Přesnější je tato rovnice pro větší kulovité koloidní částice.

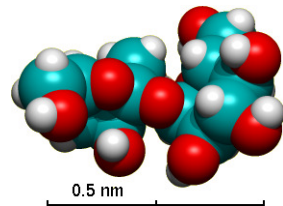
Obrázek 5.1: Ploškou $dy \times dz$ proteče do krychličky zleva $J_x(x)dydz$ látky za jednotku času, zprava odeče $J_x(x+dx)dydz$. Rozdíl obou množství je $J_x(x+dx)dydz - J_x(x)dydz = (\partial J_x/\partial x)dxdydz$, které se v krychličce akumuluje



Příklad. Odhadněte velikost molekuly sacharozy. Viskozita vody je $0.891 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$ při 25°C .

Řešení. Obrácením Einsteinovy–Stokesovy rovnice dostaneme

$$r_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_i} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6\pi \times 0.891 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-1} \times 5.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 0.47 \text{ nm}$$



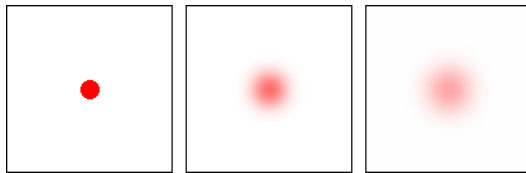
5.1.3 Druhý Fickův zákon

Uvažujme krychličku $dx \times dy \times dz$. Tok ploškou $dydz$ v poloze x (viz obr. 5.1) je malinko jiný než v poloze $x+dx$, to samé platí pro ostatní dva směry. Po sečtení dostaneme změnu látkového množství za jednotku času (rovnici kontinuity)

$$\begin{aligned} \frac{dn}{d\tau} &= \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} \right) dxdydz + \left(\frac{\partial J_y}{\partial y} \right) dxdydz + \left(\frac{\partial J_z}{\partial z} \right) dxdydz \\ &= -D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) dxdydz \end{aligned}$$

Protože $n/(dxdydz) = c$, dostaneme tzv. **druhý Fickův zákon**

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \nabla^2 c_i \quad (5.3)$$



Obrázek 5.2: Difuze inkoustu ve vodě či gelu

kde $\nabla^2 = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ se nazývá Laplaceův operátor³. Matematici znají tento typ rovnice pod termínem **rovnice pro vedení tepla** (protože teplo se šíří podle stejné rovnice). Je to parciální diferenciální rovnice. Typickou úlohou popsanou rovnicí (5.3) je např. úloha, jak rychle se ochladí horká ocelová koule vhozená do kapaliny či za jak dlouho prodifunduje lék do nitra buňky. Matematické postupy používané při řešení rovnice (5.3) jsou mimo rozsah těchto skript kromě jedné výjimky, kterou si probereme.

Představme si, že do vody (či ještě lépe do gelu, abychom omezili konvekci) kápneme kapku inkoustu. Inkoust se bude časem „rozpíjet“, přesněji difundovat (viz obr. 5.2). Na začátku máme nekonečnou koncentraci v počátku, tj. zvláštní „funkci“, které se říká Diracova delta-funkce⁴. Ta má má v nule nekonečnou hodnotu a všude jinde nulovou, ale její integrál je konečný, totiž rovný množství inkoustu. Snadno se přímým derivováním ověří, že

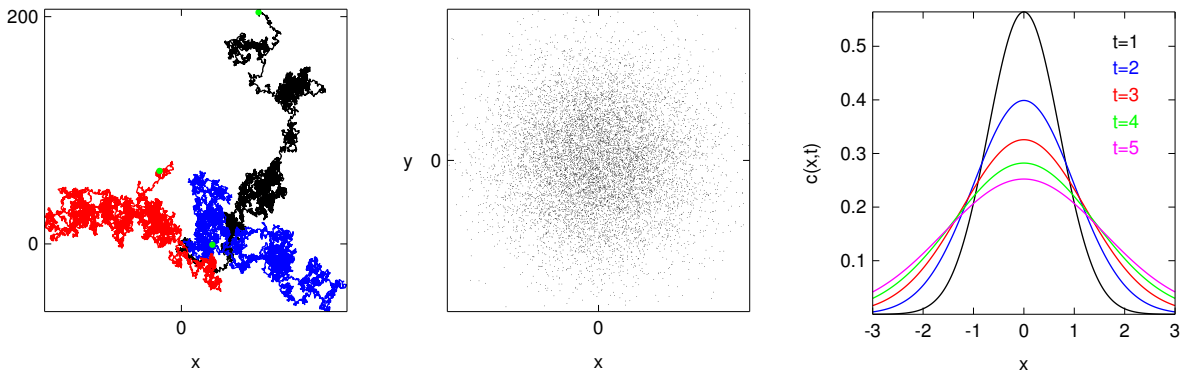
$$\text{1D: } c(x, \tau) = n\pi(x, \tau), \text{ kde } \pi(x, \tau) = (4\pi D\tau)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right) \quad (5.4)$$

řeší (5.3) v jedné dimenzi a

$$\text{3D: } c(x, \tau) = n\pi(x, \tau), \text{ kde } \pi(\vec{r}, \tau) = (4\pi D\tau)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4D\tau}\right) \quad (5.5)$$

³Obvykle se značí Δ , to by se nám ale pletlo s diferencí

⁴Přesněji zobecněná funkce nebo distribuce



Obrázek 5.3: Brownův pohyb. **Vlevo:** tři trajektorie začínající v bodě $(0,0)$; koncové body jsou vyznačeny zeleným kolečkem. **Uprostřed:** koncové body 10 000 trajektorií. **Vpravo:** závislost koncentrace v ose x na čase ($c(0,0) = \infty$) resp. pravděpodobnosti výskytu (částice je v počátku pro $t = 0$)

ve třech dimenzích (n je celkové množství látky). Pravděpodobnostní rozdělení $\pi(x, \tau)$ a $\pi(\vec{r}, \tau)$ jsou normalizovaná (pro každé τ); např. v 1D:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \pi(x, \tau) dx = 1$$

K ověření potřebujete znát vzoreček (Gaussův integrál) $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \pi^{1/2}$, po substituci $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-Ax^2) dx = (\pi/A)^{1/2}$. Ve smyslu limity má funkce stejný integrál i pro $\tau \rightarrow 0$.

5.1.4 Einsteinova teorie Brownova pohybu

Sledujme nyní trajektorii jedné částice během určitého času, viz obr. 5.3. Představme si, že ten samý experiment provedeme mnohokrát a vždy zaznameneáme koncový bod.

Dostaneme „mrak“ bodů. Můžeme se ptát, jak jsou tyto body rozloženy, neboli jaká je hustota pravděpodobnosti, že se za daný čas částice dostane do daného místa. To je ale přesně hustota pravděpodobnosti $\pi(x, \tau)$. Pro střední kvadratické posunutí pak platí⁵

$$\text{1D: } \langle x^2 \rangle = \int x^2 \pi(x, \tau) dx = 2D\tau, \quad \text{3D: } \langle r^2 \rangle = 6D\tau \quad (5.6)$$

Tento výsledek je významný. Znamená, o kolik se v průměru (lépe řečeno „kvadratickém průměru“) posune difundující částice za čas τ . *Za čtyřnásobek času nalezneme částici v průměru dvakrát tak daleko.*

Příklad. Olivy obsahují zdravé ω -3-nenasycené mastné kyseliny. Ale protože požívání soli v množství větším než 5 g za den je nezdravé, máčí si Pepa Nesolič nakládané přesolené olivy ve vodě, než je sní. Odhadněte, jak dlouho je nutno olivy máčet, aby obsah soli podstatně klesl. Limitní molární vodivosti jsou $0.005 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ pro Na^+ a $0.0076 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ pro Cl^- .

Řešení. Přesné řešení by znamenalo řešit diferenciální rovnici (5.3) pro složitý objekt – olivu. Řádově správný výsledek však dostaneme z (5.6), kde za r vezmeme třeba poloměr olivy. Difuzivitu odhadneme z molárních vodivostí (viz (5.10) níže)

$$D = \frac{\lambda RT}{F^2} = \frac{0.0063 \times 8.314 \times 298}{96485^2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} = 1.7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

kde jsme za λ dosadili průměr z obou iontů. Je-li oliva velká cca centimetr, vyjde

$$\tau \approx \frac{r^2}{6D} = \frac{0.01^2}{6 \times 1.7 \times 10^{-9}} \text{ s} \approx 3 \text{ h}$$

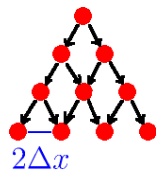
Přesným výpočtem (metodami mimo požadavky těchto skript) vyjde pro kouli o poloměru r za rovnoměrné počáteční koncentrace a nulové koncentrace na povrchu (okolo olivy proudí čerstvá voda), že obsah soli klesne na polovinu za $0.0305 r^2/D$, na desetinu za $0.183 r^2/D$. ■

⁵Integrál spočítáme např. per partes, $xe^{-x^2} = (-\frac{1}{2}e^{-x^2})'$

5.1.5 Difuze jako náhodná procházka

Rovnici (5.4) lze dostat i pomocí modelu náhodné pocházky. Uvažujme pohyb jen v jedné dimenzi (ose x). Místo molekul, na které působí náhodné síly, si můžeme představit opilce, který doklopýtal k řadě kandelábrů a jednoho se chytil. Rozhlédne se a zamíří k prvnému kandelábru, který spatří, tj. s pravděpodobností $1/2$ doprava a s pravděpodobností $1/2$ doleva. Jakmile se kandelábru chytí, neví, odkud přišel, a situace se opakuje – s pravděpodobností $1/2$ se potácí vpravo, s pravděpodobností $1/2$ vlevo.

Nechť je vzdálenost kandelábrů rovna Δx a doba cesty od jednoho kandelábru k druhému $\Delta\tau$. Tedy za čas $\Delta\tau$ je opilec s pravděpodobností $1/2$ v místě $x = -\Delta x$ a se stejnou pravděpodobností v $x = +\Delta x$. Za čas $2\Delta\tau$ je s pravděpodobností $1/4$ v $x = -2\Delta x$, s pravděpodobností $1/2$ zpátky u hospody ($x = 0$ – může tam přijít zprava i zleva) a s pravděpodobností $1/4$ v $x = +2\Delta x$, atd.



Z přednášek z matematické statistiky nebo zpracování dat patrně znáte tzv. centrální limitní větu⁶. Ta praví, že sečteme-li velké množství stejných (za určitých podmínek i různých) nezávislých náhodných veličin s konečnou střední hodnotou i konečným rozptylem, dostaneme Gaussovo rozdělení. Je významná pro zpracování experimentálních dat; např. pokud změříme nějakou veličinu *nezávisle* mnohokrát, bude mít chyba aritmetického průměru této veličiny Gaussovo rozdělení. Asi si také pamatujete, že pokud stanovíme standardní odchylku σ tohoto aritmetického průměru (tj. standardní chybu odhadu dané veličiny), bude výsledek v mezích $(-\sigma, \sigma)$ s pravděpodobností 68 %, v mezích $(-2\sigma, 2\sigma)$ s pravděpodobností 95 %.

Protože v jednom kroku náhodné procházky je fluktuace neboli variance neboli rozptyl (kvadrát směrodatné odchylky) $\sigma^2 = \Delta x^2$, dostaneme po n krocích rozptyl $\sigma^2 = n\Delta x^2$; pro velká n je Gaussovo rozdělení s tímto rozptylem a nulovou střední hodnotou rovno

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.7)$$

⁶Pokud ne, najdete jiné odvození téhož v Dodatku A.3.

Porovnáním s $c(x, t)$ dle (5.4), kde $n = t/\Delta\tau$, dostaneme, že pro $D = \frac{1}{2}\Delta x^2/\Delta\tau$ je funkce (5.4) totožná s (5.7).

Ještě pro pořádek zdefinujme pojem **autodifuze** (též samodifuze, angl. *self-diffusion*). Je to Brownův pohyb molekuly v tekutině ze stejných molekul. Je zřejmé, že na makroskopické úrovni (Fickovy zákony) tento jev nemá smysl. Na mikroskopické úrovni však smysl má a např. vzorec $\langle r^2 \rangle = 6D\tau$ platí. Experimentálně lze koeficient autodifuze stanovit pomocí NMR. Koeficient autodifuze vody za teploty 25 °C je $2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, za teploty 100 °C stoupne na $8.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

5.2 Iontová vodivost

Zatímco v kovech, grafitu aj. je elektrický proud veden přímo elektrony (v polovodičích také dírami), v iontových roztocích a roztavených solích (a částečně i v plazmatu) proud vedou ionty. Pohyb iontů způsobený elektrickým polem (makroskopicky se projevující jako elektrický proud) se nazývá **migrace**. Zatímco příčinou pohybu iontů při difuzi je gradient chemického potenciálu (a tedy koncentrace), v případě elektrické vodivosti je to gradient elektrického potenciálu. Proto existuje mezi migrací a difuzí úzká souvislost, které si všimneme na konci této kapitoly. Začneme ale fenomenologickým popisem.

5.2.1 Elektrická vodivost

Z fyziky si jistě pamatujete Ohmův zákon

$$R = \frac{U}{I}$$

kde R elektrický odpor (součástky, např. vodivostní nádobky), U napětí a I proud. Abychom zdůraznili, že příčinou proudu je napětí (rozdíl potenciálů) na koncích součástky,

Tabulka 5.1: Měrná vodivost vybraných látek

látka	$\kappa/(\text{S m}^{-1})$
stříbro	63×10^6
mořská voda	5
pitná voda	0.005 až 0.05
destilovaná voda (obsahuje CO_2)	7.5×10^{-5}
deionizovaná (vodivostní) voda	5.5×10^{-6}

napíšeme si Ohmův zákon „opačně“

$$I = \frac{1}{R}U$$

kde $1/R$ je elektrická vodivost. Jednotkou vodivosti je Siemens, $S = 1/\Omega$, kde Ω je SI jednotka odporu Ohm ⁷.

Vodivost je vlastností tělesa (součástky). Vlastnosti materiálu popisuje intenzivní veličina zvaná **měrná vodivost** neboli **konduktivita**. Je to vlastně vodivost jednotkové krychle. Vodivost je úměrná ploše průřezu vodiče $\mathcal{A}$, ale nepřímo úměrná tloušťce l (protože intenzita pole je nepřímo úměrná tloušťce), tedy

$$\frac{1}{R} = \kappa \frac{\mathcal{A}}{l}$$

Konstantou úměrnosti je konduktivita κ , další běžné symboly pro ni jsou σ a γ . Jednotkou konduktivity je S m^{-1} , častěji se používá $\text{S cm}^{-1} = 100 \text{ S m}^{-1}$.

⁷Ve starší literatuře se místo S můžete setkat s jednotkou Mho , $1 \text{ Mho} = 1 \text{ S} = 1/\Omega$

Jestliže přejdeme na vektorový popis, je příslušným tokem **proudová hustota**, $\vec{j}$, jeho velikost je $j = I/\mathcal{A}$. Příčinou toku je elektrické pole, jehož intenzita je rovna minus gradientu elektrického potenciálu Φ , $\vec{\mathcal{E}} = -\vec{\nabla}\Phi = -\text{grad}\Phi$, velikost pole je $\mathcal{E} = U/l$. Platí

$$\vec{j} = \kappa \vec{\mathcal{E}}$$

U zředěných iontových roztoků je přirozené předpokládat, že měrná vodivost je úměrná koncentraci. Definujeme proto **molární vodivost** λ :

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (5.8)$$

Jednotkou molární vodivosti je $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$. Vzhledem k tomu, že látková koncentrace se zpravidla udává v mol dm^{-3} , je při výpočtech nutno správně převést jednotky, nejlépe koncentraci vyjádřit v mol m^{-3} .

Příklad. Konduktivita roztoku HCl o koncentraci 0.1 mol dm^{-3} je 4 S m^{-1} . Jaká je molární vodivost HCl?

Řešení.

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \frac{4 \text{ S m}^{-1}}{100 \text{ mol m}^{-3}} = 0.04 \text{ S m}^2 \text{mol}^{-1}$$

■

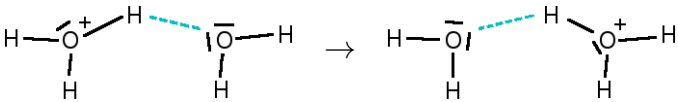
I když motivace zavedení molární vodivosti je v tom, že za nízkých koncentrací je konstantní (tj. vodivost je úměrná koncentraci iontů), nic není ideální. Zavádíme proto **limitní molární vodivost**, což je limita (molární vodivost v nekonečném zředění)

$$\lambda_i^\infty = \lim_{c \rightarrow 0} \lambda_i$$

Pohyblivost a molární vodivost klesá zpravidla s velikostí iontu, viz tab. 5.2. Velké ionty (Cl^-) jsou pomalé. V řadě alkalických kovů klesá limitní molární vodivost s rostoucím

Tabulka 5.2: Limitní molární vodivosti vybraných iontů

kation	$\lambda^\infty/(\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1})$	anion	$\lambda^\infty/(\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1})$
H^+	0.035	OH^-	0.020
Na^+	0.0050	Cl^-	0.0076
Ca^{2+}	0.012	SO_4^{2-}	0.016



Obrázek 5.4: Grotthussův mechanismus přeskočků protonů ve vodě. Čárkovaná čára značí vodíkovou vazbu. Obdobným způsobem se rychle přemísťuje záporný náboj, $\text{OH}^- \cdots \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \cdots \text{OH}^-$

atomovým číslem. Výjimkou je velmi malý Li^+ , jehož solvatační slupka (čtyř) molekul vody je tak pevně vázaná, že se pohybuje jako velký kation. Ionty H^+ , OH^- mají velké pohyblivosti, zde ale příčina není ve velikosti, ale v tom, že se nepohybuje proton či hydroxidový anion fyzicky, ale náboj skáče z molekuly na molekulu, viz obr. 5.4.

Chceme-li být přesní, musíme si všimnout i odchylek od limitního chování. Pro uni-univalentní elektrolyty jsou odchylky v prvním přiblížení obdobného tvaru jako v Debyeově-Hückelově teorii, viz obr. 5.5

$$\lambda = \lambda(c) = \lambda^\infty - \text{const}\sqrt{c} \quad \text{nebo} \quad \lambda = \lambda^\infty - \text{const}\sqrt{I_c}$$

U vícemocných iontů, kde dochází k vzniku párů iontů aj., je závislost složitější.

Křivka pro kyselinu octovou na obr. 5.5 vypadá zvláště ošklivě. Je zde snad něco v nepořádku s teorií? Není, tvar křivky je dán tím, že v definici molární vodivosti (5.8)

jsme použili analytickou koncentraci kyseliny a ne koncentraci iontů. Pro koncentraci $x = [\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, kde $\text{A}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$, platí rovnice (3.1), z níž vypočteme x , načež

$$\kappa = \lambda^\infty(\text{H}^+)[\text{H}^+] + \lambda^\infty(\text{A}^-)[\text{A}^-] = \lambda^\infty x$$

kde $\lambda^\infty = \lambda^\infty(\text{kation}) + \lambda^\infty(\text{anion})$. Definujeme-li $\lambda^{\text{exptl}} = \kappa/c$ podle (5.8), můžeme napsat tzv. **Ostwaldův zředovací zákon**:

$$K = \frac{c}{c^{\text{st}}} \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{c}{c^{\text{st}}} \frac{(\lambda^{\text{exptl}})^2}{\lambda^\infty(\lambda^\infty - \lambda^{\text{exptl}})}$$

kde $\alpha = \lambda^{\text{exptl}}/\lambda^\infty = x/c$ je stupeň disociace.

Příklad. Vodný roztok kyseliny benzoové o koncentraci 0.01 mol dm^{-3} měl konduktivitu $3.302 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$. Konduktivita použité vody byla $1.6 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. Vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace kyseliny benzoové. Limitní molární vodivosti iontů jsou: $\lambda^\infty(\text{H}^+) = 0.03497 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$, $\lambda^\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 0.00323 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Řešení.

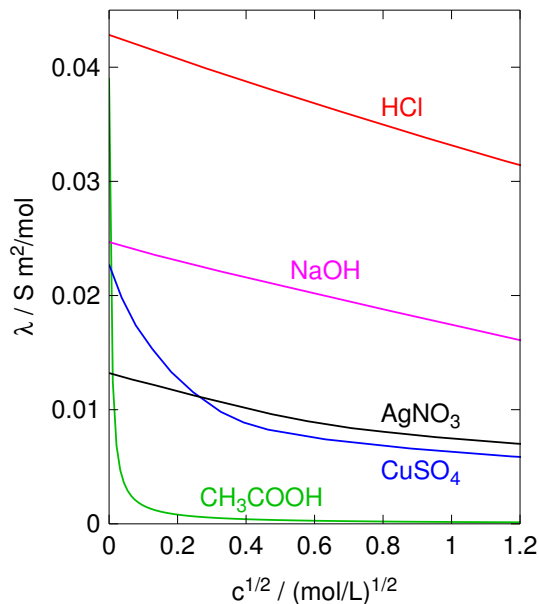
$$c_{\text{ionty}} = \frac{\kappa_\ominus - \kappa_{\text{voda}}}{\lambda^\infty(\text{H}^+) + \lambda^\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)} = 0.86 \text{ mol m}^{-3} = 0.00086 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{c_{\text{ionty}}}{c} = 0.086, \quad K = \frac{c_{\text{ionty}}^2}{c^{\text{st}}(c - c_{\text{ionty}})} = \frac{\alpha^2 c^{\text{st}}}{s(1 - \alpha)} = 8.1 \times 10^{-5}$$

■

5.2.2 Molekulární pohled na migraci iontů

Difuze a migrace (tj. pohyb iontů způsobený elektrickým polem, iontová vodivost) spolu úzce souvisí. Definujme si nejprve pojmy. Nechť na ion i v roztoku působí elektrické pole



Obrázek 5.5: Závislost molární vodivosti na odmocnině koncentrace pro vybrané roztoky elektrolytů

o intenzitě $\mathcal{E}$ ($\mathcal{E} = U/l$, kde U je elektrické napětí a l tloušťka materiálu). Fenomenologicky pozorujeme, že ion v tomto poli migruje určitou průměrnou rychlostí v_i ; průměrnou proto, že neuvažujeme neustálý chaotický pohyb molekul. V nepříliš silných polích lze předpokládat, že platí přímá úměra, srov. (5.1):

$$v_i = u_i \mathcal{E}$$

Veličina u_i se nazývá **pohyblivost** (mobilita) iontu i . Má význam průměrné rychlosti v jednotkovém elektrickém poli.⁸ Jednotkou pohyblivosti je $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{Sm}^2 \text{C}^{-1}$, případně $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Náboje $z_i e$ o koncentraci c_i pohybující se rychlostí v_i a způsobí proudovou hustotu (množství náboje proteklé jednotkovou plochou za jednotku času)

$$j_i = \frac{I_i}{\mathcal{A}} = \frac{q_i}{\mathcal{A}\tau} = v_i c_i F z_i$$

Pro zředěný elektrolyt $\text{K}_{\nu_{\text{K}}}^{\text{ZK}+} \text{A}_{\nu_{\text{A}}}^{\text{ZA}-}$ můžeme předpokládat, že jednotlivé proudové příspěvky se neovlivňují, proto je sečteme

$$j = \frac{FcU}{l} (\nu_{\text{A}} |z_{\text{A}}| u_{\text{A}} + \nu_{\text{K}} z_{\text{K}} u_{\text{K}})$$

To je **Kohlrauschův zákon** o nezávislé migraci iontů. Matematicky

$$\lambda = \sum_i \nu_i \lambda_i, \quad \lambda_i = u_i |z_i| F \quad (5.9)$$

Molární vodivost iontu λ_i zpravidla nahrazujeme limitní molární vodivostí λ_i^∞ .

Nyní aplikujeme Einsteinovu rovnici, $D_i = k_{\text{B}} T / f_i$. Koeficient tření je roven $f_i = \mathcal{F}_i / v_i$, kde elektrická síla je $\mathcal{F}_i = |z_i| e \mathcal{E}$. Po dosazení máme

$$D_i = \frac{k_{\text{B}} T}{f_i} = \frac{k_{\text{B}} T}{\mathcal{F}_i / v_i} = \frac{k_{\text{B}} T}{|z_i| e \mathcal{E} / (u_i \mathcal{E})} = \frac{k_{\text{B}} T}{|z_i| e / u_i} = \frac{RT u_i}{|z_i| F}$$

Tento vztah se nazývá Nernstova–Einsteinova (nebo jen Einsteinova) rovnice. Chemici ale mají raději (limitní) molární vodivost. Z (5.9) dostaneme

$$\lambda_i = \frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i \quad (5.10)$$

⁸Častěji se značí μ_i , to by se nám ale pletlo s chemickým potenciálem

Shrňme si nyní oba jevy. Elektrický proud v roztoku může být způsoben buď difuzí (hnací silou je gradient koncentrace nebo lépe chemického potenciálu):

$$\vec{j}_i = z_i F \vec{J}_i = -c_i \frac{z_i F D_i}{RT} \vec{\nabla} \mu_i = -c_i u_i \vec{\nabla} \mu_i$$

nebo migrací (hnací silou je elektrické pole, čili gradient elektrického potenciálu):

$$\vec{j}_i = -\kappa_i \vec{\nabla} \phi = -c_i \lambda_i \vec{\nabla} \phi = -c_i u_i z_i F \vec{\nabla} \phi$$

Definujeme-li tzv. **elektrochemický potenciál**

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (5.11)$$

můžeme součet obou proudů vyjádřit jednotně pomocí jeho gradientu

$$\vec{j}_i = -c_i u_i \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = -c_i \frac{D_i z_i F}{RT} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = -c_i \frac{\lambda_i}{z_i F} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i$$

Příklad. Jaká by byla měrná vodivost roztoku uni-univalentního elektrolytu MA o koncentraci 0.01 mol dm^{-3} , pokud jak M tak A jsou zhruba stejně velké jako molekula sacharózy ($D = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)?

Řešení. Pro oba ionty platí

$$\lambda_{\pm} = \frac{F^2}{RT} D_{\pm} = \frac{96485^2 \text{ C}^2 \text{ mol}^{-2}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} \times 5.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} = 0.002 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Vodivost celkem

$$\kappa = (\lambda_+ + \lambda_-)c = 0.002 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \times 10 \text{ mol m}^{-3} = 0.04 \text{ S m}^{-1}$$

Pro srovnání: roztok KCl o této koncentraci má vodivost 0.14 S m^{-1} . ■

Příklad. Jakou rychlostí se pohybují ionty M^+ , A^- mezi elektrodami vzdálenými 1 cm, je-li mezi nimi napětí 2 V?

Řešení.

$$\mathcal{E} = \frac{2 \text{ V}}{0.01 \text{ m}} = 200 \text{ V m}^{-1}$$

$$v = u\mathcal{E} = \frac{\lambda_{\pm}}{F}\mathcal{E} = \frac{0.002 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \times 200 \text{ V m}^{-1} = 4 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1} = 15 \text{ mm h}^{-1}$$

■

5.2.3 Převodová čísla

Prochází-li proud roztokem soli, ionty se pod vlivem stejného elektrického pole pohybují různě rychle. Proto se celkový proud procházející roztokem rozdělí na proud nesený kationty a proud nesený anionty. Tyto proudy jsou obecně různé. Proto definujeme **převodové číslo** iontu (*transport number, transference number*) jako podíl z celkového proudu přeneseného danými ionty při migraci:

$$t_{\ominus} = \frac{I_{\ominus}}{I_{\ominus} + I_{\oplus}}, \quad t_{\oplus} = \frac{I_{\oplus}}{I_{\ominus} + I_{\oplus}}$$

kde $I_{\ominus}$ je proud nesený anionty a $I_{\oplus}$ proud nesený kationty. Pro sůl $\text{K}_{\nu_{\oplus}}^{z_{\oplus}+}\text{A}_{\nu_{\ominus}}^{z_{\ominus}-}$ o analytické koncentraci c platí

$$t_{\ominus} = \frac{j_{\ominus}}{j_{\ominus} + j_{\oplus}} = \frac{v_{\ominus}c_{\ominus}z_{\ominus}F}{v_{\ominus}c_{\ominus}z_{\ominus}F + v_{\oplus}c_{\oplus}z_{\oplus}F} = \frac{u_{\ominus}}{u_{\ominus} + u_{\oplus}} = \frac{z_{\ominus}D_{\ominus}}{z_{\ominus}D_{\ominus} + z_{\oplus}D_{\oplus}} = \frac{\nu_{\ominus}\lambda_{\ominus}}{\nu_{\ominus}\lambda_{\ominus} + \nu_{\oplus}\lambda_{\oplus}}$$

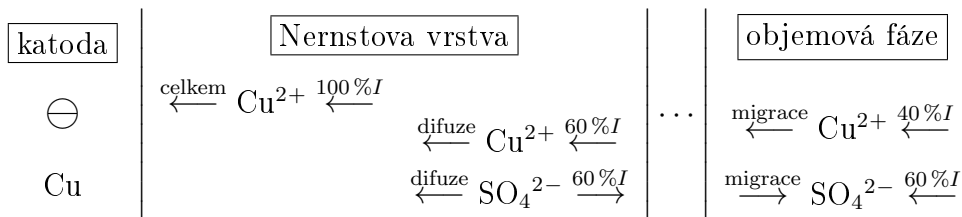
kde $c_i = \nu_i c$, j_i je proudová hustota iontů i , v_i jejich rychlost a při úpravě jsme použili podmínku elektroneutrality, $z_{\ominus} c_{\ominus} = z_{\oplus} c_{\oplus}$, kde zde $z_{\ominus} > 0$. Zjevně platí

$$t_{\ominus} + t_{\oplus} = 1 \quad \text{a} \quad \frac{t_{\ominus}}{t_{\oplus}} = \frac{u_{\ominus}}{u_{\oplus}}$$

Převodová čísla stejného iontu v různých solích jsou různá. Za nízkých koncentrací nezávisí na koncentraci, při vyšších koncentracích se objevují odchylky podobně jako u Kohlrauschova zákona.

Převodová čísla lze poměrně snadno experimentálně stanovit. Jednou z metod je tzv. Hittorfova metoda. Při ní elektrolyzujeme roztok soli v Hittorfově přístroji, který má (fritou aj.) rozdělen elektrolyt na tři zhruba stejné oddíly: anodový, střední a katodový; dobu pokusu volíme tak, aby se ve středním prostoru koncentrace nezměnila. Pomocí coulometru změříme prošlý náboj a titrací změříme změny koncentrací iontů v katodovém a anodovém prostoru. Z nich lze vypočítat převodová čísla. Jinou metodou je metoda pohyblivého rozhraní. Představme si, že k soli KA, jejíž převodová čísla hledáme, najdeme sůl **KA**, kde **K** je těžší a pomalejší kation. Opatrně převrstvíme roztok soli **KA** roztokem KA a zapneme proud, zápornou katodu nahoru a kladnou anodu dolů. Rozhraní se bude udržovat, protože pomalejší ionty **K**⁺ nepředhoní ionty K⁺; ba co dím, rozhraní se bude dokonce stabilizovat, protože nemůže vzniknout část roztoku jen s anionty. Z rychlosti pohybu rozhraní, proudu a dalších údajů lze spočítat převodová čísla.

Pro roztok modré skalice přibližně platí, že $t_{\text{Cu}^{2+}} = 40\%$, $t_{\text{SO}_4^{2-}} = 60\%$. Pokud projdou obvodem dva moly elementárního náboje, vyloučí se mol mědi. Tedy u katody musel přistát 1 mol iontů Cu²⁺ a ne jen 40 % z tohoto množství. Kde se vzalo zbývajících 60 % měďnatých kationtů? Odpověď je jednoduchá, milé děti – přidifundovalo, viz obr. 5.6. V objemové fázi je proud složen ze 40 % migrace Cu²⁺ a 60 % migrace SO₄²⁻. V přechodové vrstvě u katody (Nernstově vrstvě) se k tomu přidává difuze, která přenáší 60 % CuSO₄ směrem ke katodě; samotné Cu²⁺ nemohou difundovat, protože z důvodů zachování elektroneutrality je musí doprovázet anionty (elektrický proud odpovídající difuzi CuSO₄ je nulový). Celkově se pohybuje ke katodě 100 % měďnatých iontů (z toho 40 %



Obrázek 5.6: Nernstova vrstva u katody při elektrolýze roztoku modré skalice

migruje a 60 % difunduje). Síranové anionty se nepohybují, totiž 60 % migruje ke katodě, ale zároveň stejné množství difunduje od ní. Protože difuze je poměrně málo účinná, vzniká snadno koncentrační polarizace elektrody.

Pamatujte

- Makroskopicky je difuze popsána Fickovými zákony. Difuzní koeficient je konstanta úměrnosti mezi tokem a gradientem koncentrace (první Fickův zákon, $\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$). Po kombinaci s rovnicí kontinuity dostaneme druhý Fickův zákon, který popisuje vývoj koncentrace difundující látky v čase.
- Z mikroskopického hlediska je difuze způsobena náhodným pohybem molekul. Vztah mezi mikro- a makroskopickým popisem vede k Einsteinově vztahu $D = k_B T / f_i$, kde f_i je (lineární) koeficient tření pro pohyb částice v kapalině.
- Difuzi lze popsat i jako náhodnou procházku způsobenou náhodnými nárazy okolních molekul. Molekula se v (kvadratickém) průměru vzdálí od počátku za čas τ o vzdálenost úměrnou $\sqrt{\tau}$.
- Obecně je příčinou pohybu molekul ne přímo gradient koncentrace, ale jistá zobecněná síla – např. gradient chemického nebo elektrického potenciálu. Tři veličiny (difuzivita, pohyblivost a limitní molární vodivost) pak vyjadřují různým způsobem stejnou schopnost pohybu iontů ve zředěném roztoku a lze je na sebe lehce přepočítat.

Kapitola 6

Elektrická dvojvrstva

Rozhraní roztoku s pevnou látkou, nemísitelnou kapalinou nebo vzduchem se může nabít v důsledku různé afinity iontů různého znaménka k rozhraní, např.:

- ionizace (disociace/protonizace) skupin (-COOH se nabije záporně, -NH₂ kladně),
- přednostní rozpouštění či adsorpce iontů (AgCl v $\ominus$ NaCl se nabije záporně)¹,
- přednostní adsorpce povrchově aktivní látky (povrch mýdlové vody je záporný),
- izomorfní substituce (Al³⁺/Si⁴⁺ na povrchu jílu),
- rozštípnutí krystalu.

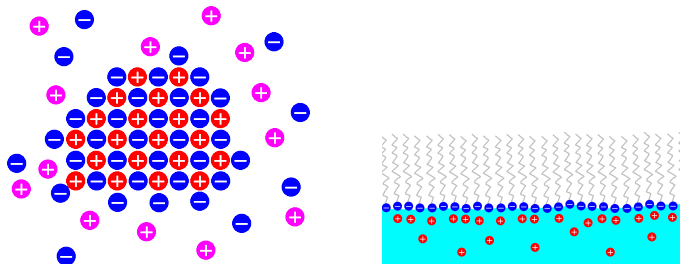
Velikost náboje se popisuje veličinou zvanou **povrchový náboj**,

$$\sigma = \frac{Q}{\mathcal{A}}$$

kde Q je náboj a $\mathcal{A}$ plocha, na níž je náboj rovnoměrně rozprostřen. Rozměr povrchového náboje je C m^{-2} .

Je-li nabitá plocha ponořena v iontovém roztoku, přitahují se k ní ionty opačného znaménka (protionty, *counterions*) tak, aby byla v oblasti většího rozsahu zachována elektrická neutralita. Je-li náboj a tedy potenciál velký, mohou se protionty adsorbovat. Za mírnějších podmínek se jen shromažďují poblíž nabitého povrchu. Zkusme tento děj popsat matematicky. Uvažujme nejprve pro jednoduchost roztok univalentních iontů (např.

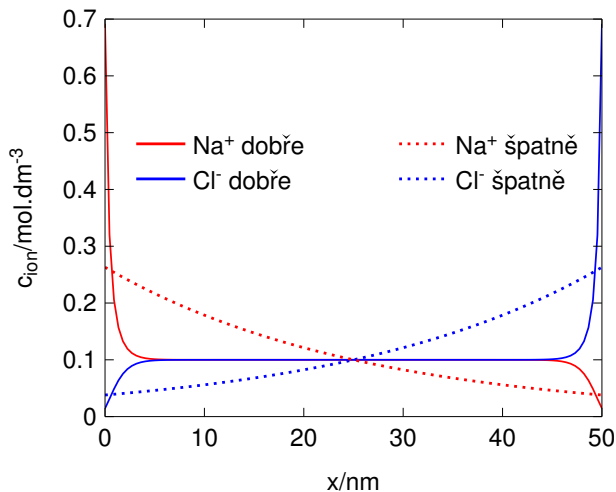
¹Náboj určíme pomocí tzv. Panethova-Fajanova[-Hahnova] pravidla: Ionty se adsorbují z $\ominus$ na povrchu krystalu, jestliže tvoří s iontem opačného znaménka málo rozpustnou sloučeninu (podle: Kazimierz Fajans, Friedrich Paneth, Otto Hahn)



Obrázek 6.1: Vlevo: Povrch AgCl se v roztoku NaCl nabije záporně vzhledem k afinitě Cl^- k Ag^+ v krystalu. Vpravo: Povrch mýdlové vody je nabit záporně.

NaCl), který se nachází mezi elektrodami (tj. máme povrchy dva). Obvykle snadno měříme napětí (rozdíl potenciálů) a ne náboj; předpokládejme tedy, že známe napětí mezi elektrodami. Intenzitu elektrostatického pole označme $\mathcal{E}$. Ionty se na elektrodě neadsorbují. Zajímá nás, jak se bude měnit koncentrace Na^+ a Cl^- mezi elektrodami.

Poznámka. Naivní (avšak nesprávné) řešení by mohlo být: roztok je homogenní, a proto je elektrické pole také homogenní. Potenciál ve vzdálenosti x od záporné elektrody je proto $\phi(x) = \mathcal{E}x$, potenciální energie kationtu je $e\phi(x)$, pravděpodobnost nalezání kationtu je úměrná Boltzmannově pravděpodobnosti $\exp[-e\phi(x)/k_{\text{B}}T] = \exp(-e\mathcal{E}x/k_{\text{B}}T)$, koncentrace pak bude dána křivkou tvaru $c_+(x) = c_0 \exp(-e\mathcal{E}x/k_{\text{B}}T)$ (kde c_0 určíme např. tak, aby se zachovalo celkové množství iontů). Podobně pro anionty $c_-(x) = c_0 \exp(e\mathcal{E}x/k_{\text{B}}T)$. Toto řešení je však správné jen pro extrémně zředěné roztoky příp. velmi krátké vzdálenosti. Za obvyklých koncentrací totiž jakékoliv přemístění náboje způsobí změnu potenciálu – změna potenciálu ovšem zase způsobí změnu koncentrace iontů. Elektrické síly jsou totiž silné. K popisu tohoto jevu potřebujeme vztah mezi potenciálem a hustotou náboje. Tímto vztahem je z elektrostatiky známá Poissonova rovnice.



Obrázek 6.2: Průběh koncentrace iontů NaCl mezi rovinnými elektrodami vzdálenými 50 nm při napětí 50 mV. Čárkované křivky odpovídají špatnému řešení pouze na základě Boltzmannovy pravděpodobnosti. Obě řešení jsou normalizovaná na elektroneutralní roztok (nulový potenciál) uprostřed.

6.1 Poissonova rovnice

Nejprve si zopakujme pole bodového náboje Q umístěného v dielektriku o permitivitě ε . Intenzita pole je

$$\vec{\mathcal{E}} = -\vec{\nabla}\phi = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{Q}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$$

kde ϕ je potenciál a symbol

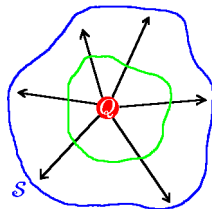
$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = \text{grad} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

označuje gradient. Výraz $\frac{\vec{r}}{r} = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}$ je jednotkový vektor ve směru $\vec{r}$.

Z různých důvodů se obvykle pracuje s veličinou zvanou elektrická indukce, která je rovna

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \frac{1}{4\pi} \frac{Q}{r^2} \frac{\vec{r}}{r}$$

(její výhody by se naplno projeví, kdyby permitivita nebyla konstantou, což však zde nebudeme uvažovat). Siločáry indukce vycházejí z bodového náboje a po jejich „sečtení“, tj. integraci přes kulovou plochu (povrch koule je $4\pi r^2$) okolo náboje, dostaneme tento náboj:



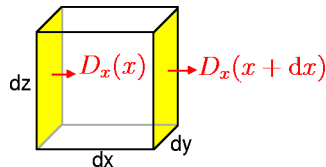
$$\int_{\text{kul. plocha}} \vec{D} \cdot d\vec{s} = \frac{1}{4\pi} \frac{Q}{r^2} \times 4\pi r^2 = Q$$

kde $d\vec{s}$ je orientovaný element plochy, vektor je kolmý na plochu. Výsledek Q nezávisí na poloměru. Dá se ukázat, že dokonce můžeme integrovat přes jakoukoliv plochu okolo náboje a dostaneme totéž Q . Obecně dostaneme integrací indukce přes uzavřenou plochu celkový náboj uvnitř plochy,

$$Q = \oint_S \vec{D} \cdot d\vec{s}$$

Zkusme tedy spočítat tento integrál přes povrch nekonečně malé krychličky $dx \times dy \times dz$:

$$\begin{aligned} dQ = \oint_S \vec{D} \cdot d\vec{s} &= dydz[D_x(x+dx) - D_x(x)] \\ &+ dx dz[D_y(y+dy) - D_y(y)] \\ &+ dx dy[D_z(z+dz) - D_z(z)] \end{aligned}$$



kde ovšem $D_x(x+dx) - D_x(x) = dx \frac{\partial D_x}{\partial x}$. Pak tedy

$$dQ = dV \rho = \oint_S \vec{D} \cdot d\vec{s} = dx dy dz \left(\frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} \right) = -dV \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right)$$

kde $\rho = dQ/dV$ je hustota náboje a permitivitu považujeme za konstantu. Symbol pro součet druhých derivací se jmenuje Laplaceův operátor a opět se značí různě,

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \equiv \nabla^2 \equiv \Delta$$

Symbol Δ zde nebudeme používat, aby se nepletl s rozdílem dvou hodnot. Stručně tedy

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad \text{nebo v jedné dimenzi} \quad \frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}$$

6.2 Difuzní vrstva: Gouy–Chapman

Uvažujme roztok uni-univalentního elektrolytu (např. NaCl) u jedné nabitě stěny. Shrňme si modelové předpoklady a aproximace výpočtu:

- Rozpouštědlo je homogenní dielektrické kontinuum o permitivitě ε ; neuvažujeme, že je složeno z molekul.
- Ionty jsou aproximovány bodovými náboji.
- Rozložení iontů nahradíme průměrnou hodnotou nábojové hustoty. (To také znamená, že zanedbáváme korelace iontů, tj. že je-li někde ion, bude mít poblíž rád kamaráda opačného znaménka.)².
- Stěna je tuhá bezstrukturní zeď.
- Elektrický potenciál ϕ daleko od stěny je $\phi(\infty) = 0$.
- Elektrický potenciál na elektrodě je ϕ_0 .

Pro 1:1 elektrolyt je objemová hustota náboje (množství náboje v jednotce objemu) ve vzdálenosti x od stěny rovna

$$\rho(x) = \sum_i z_i F c_i(x) = \rho_+(x) - \rho_-(x)$$

²Modelům toho typu se říká „teorie středního pole“, srov. odd. 17.3.1

kde $\rho_+(x)$ je hustota kladného náboje a $\rho_-(x)$ záporného. Daleko od elektrody je roztok neutrální a $\rho_+ = \rho_- = cF$. V elektrickém poli

$$\rho_+ = cF \exp \left[-\frac{\phi(x)e}{k_B T} \right] \quad \rho_- = cF \exp \left[\frac{\phi(x)e}{k_B T} \right]$$

Kombinací Poissonovy rovnice a výše uvedeného vztahu dostaneme tzv. **Poissonovú–Boltzmannovu rovnici**

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{cF}{\varepsilon} [e^{\phi e/k_B T} - e^{-\phi e/k_B T}] \quad (6.1)$$

kterou řešíme spolu s okrajovými podmínkami $\phi(0) = \phi_0$ a $\phi(\infty) = 0$. Abychom si usnadnili řešení, rovnici si ještě zjednodušíme předpokladem, že potenciály jsou poměrně malé, totiž $\phi e/k_B T \ll 1$. To za teploty 25 °C znamená, že $\phi \ll 26$ mV. Pak lze rovnici (6.1) linearizovat³, tj. na pravé straně použijeme $\exp(x) \approx 1 + x$. Linearizovaná rovnice je

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{2cF}{\varepsilon} \frac{\phi e}{k_B T}$$

Řešení je snadné,

$$\phi = \phi_0 e^{-x/\lambda} \quad (6.2)$$

kde

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{2cF e}} = \sqrt{\frac{\varepsilon R T}{2cF^2}} \quad (6.3)$$

je tzv. **Debyeova délka** (též Debyeova stínící délka). Řešení lze interpretovat tak, že ionty opačného znaménka se s větší pravděpodobností shromažďují u stěny a **stíní** její

³Řešení bez linearizace viz Dodatek A.2

náboj. S rostoucí vzdáleností přebytek jednoho typu iontů klesá, až ve velké vzdálenosti od elektrody máme neutrální roztok.

Výše uvedeně řešení lze rozšířit pro libovolný iontový roztok. Platí

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2I_c F^2}} \quad (6.4)$$

kde I_c je tzv. **iontová síla** definovaná vztahem⁴

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (6.5)$$

kde se sčítá přes všechny ionty v roztoku.

Příklad. Vypočítejte Debyeovu délku pro roztok NaCl o koncentraci 0.1 mol L^{-1} . Relativní permitivita vody za teploty 25°C je 78.3.

Řešení. $I_c = \frac{1}{2}(1^2 c + 1^2 c) = c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} = 100 \text{ mol m}^{-3}$, $\varepsilon = 78.3 \times \varepsilon_0 = 6.933 \times 10^{-10} \text{ F m}^{-1}$, po dosazení vyjde $\lambda = 0.96 \text{ nm}$. ■

Tuto hodnotu je dobré porovnat s typickou vzdáleností O–O v kapalně vodě, která je 0.28 nm. Vidíme, že předpoklad vody jako kontinua je taktak splněn. Kvantitativní popis tedy nebude super přesný, kvalitativně je však pojem stínění užitečný a je klíčem k výkladu mnoha jevů v roztocích elektrolytů

Dále je užitečné srovnat Debyeovu délku s tzv. Bjerrumovou délkou,

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_B T} \stackrel{\text{voda}}{\approx} 0.7 \text{ nm}$$

⁴Často se používají molality, $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i$; z praktického hlediska není mezi oběma vzorci rozdíl, protože tato teorie i následující Debyeova–Hückelova teorie platí jen pro zředěné roztoky, kde jsou koncentrace v mol L^{-1} číselně rovny molalitám v mol kg^{-1}

která udává vzdálenost, při které je energie páru elementárních nábojů rovna „tepelnému kvantu“ $k_B T$. Aby Gouyovy–Chapmanovy (a Debyeovy–Hückelovy) výsledky byly správně, mělo by být $\lambda \gg \lambda_B$, což je pro roztok NaCl o koncentraci 0.1 mol L^{-1} takto splněno.

Jev lze ekvivalentně popsat jako dynamickou rovnováhu (stacionární stav) mezi difuzí iontu a jeho přitahováním k elektrodě, z čehož pramení název „difuzní vrstva“.

Pro velké hodnoty potenciálu nejen že nelze použít linearizovanou verzi rovnice, ale přestávají platit i předpoklady odvození (voda jako kontinuum, ionty jako bodové částice). Vhodnější je pak použití tzv. Sternova modelu, v kterém je první vrstva protiontů adsorbovaná na povrchu elektrody. Tato vrstva stíní část náboje (pokud stíní celý náboj, jedná se o tzv. Helmholtzův model). Difuzní vrstva pak již stíní jen zbytek náboje.

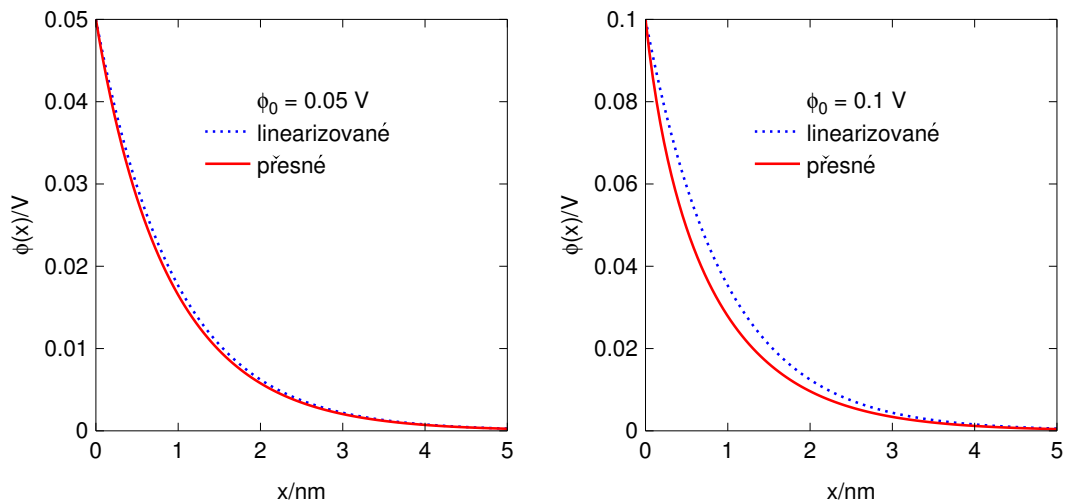
Vzorce (6.2) a (A.5) udávají závislost potenciálu v roztoku na potenciálu ϕ_0 na povrchu. Příčinou je povrchový náboj. Ten získáme jako mínus náboj Gouyovy–Chapmanovy vrstvy (celkově je systém neutrální),

$$\sigma = - \int_0^\infty (\rho_+ - \rho_-) dx = - \int_0^\infty cF \left\{ \exp \left[-\frac{\phi(x)e}{k_B T} \right] - \exp \left[\frac{\phi(x)e}{k_B T} \right] \right\} dx$$

Použijeme linearizovanou teorii, (6.2), a ve stejné aproximaci rozvineme $\exp(x) \approx 1 + x$, protože $\phi(x)e/k_B T$ je dle předpokladu malé. Dostaneme

$$\sigma \approx \int_0^\infty 2cF \frac{\phi(x)e}{k_B T} dx = 2\lambda cF \phi_0 \frac{e}{k_B T} = \frac{\varepsilon}{\lambda} \phi_0 \quad (6.6)$$

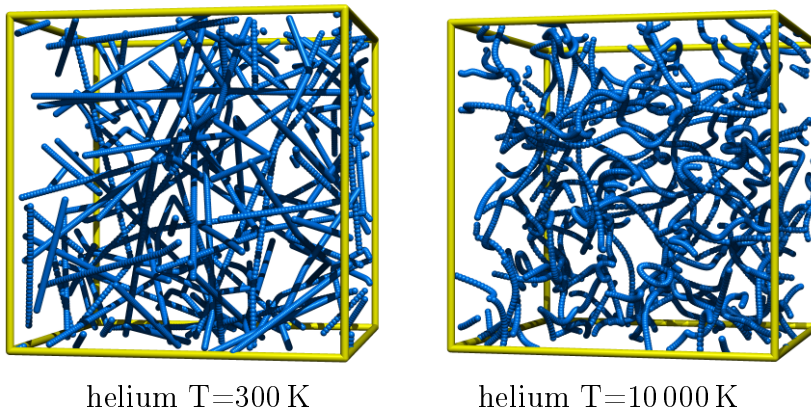
Při výpočtu jsme použili vztahy $R = N_A k$ a $F = N_A e$. V této aproximaci je tedy ε/λ rovno kapacitě Gouyovy–Chapmanovy dvojvrstvy (na jednotku plochy) jako kondenzátoru, λ je tedy „vzdálenost desek“. Rovněž znaménka mají smysl: je-li náboj záporný ($\sigma < 0$), je také potenciál záporný ($\phi_0 < 0$). Vzhledem k nelineární závislosti σ na ϕ se však zpravidla měří diferenciální kapacita, $d\sigma/d\phi$.



Obrázek 6.3: Závislost potenciálu na vzdálenosti od elektrody pro Gouyovu–Chapmanovu vrstvu pro $\phi_0 = 50$ mV (vlevo) a $\phi_0 = 100$ mV (vpravo). Přesné řešení je (A.5), přibližné řešení podle linearizované rovnice je (6.2). Potenciál (pro větší vzdálenosti) ubývá exponenciálně v důsledku stínění náboje ionty opačného znaménka.

6.3 Aktivitní koeficienty v roztocích elektrolytů: Debye–Hückel

Většina mezimolekulárních interakcí je krátkodosahových – ubývají se vzdáleností rychle. Např. odpuzování elektronových obalů exponenciálně, Londonovy (disperzní) síly i další interakce van der Waalsova typu (např. rotující dipóly) jako $u(r) = r^{-6}$. Ale interakce náboj–náboj jsou silné – energie ubývá jako r^{-1} , viz obr. 6.4. *Proto nemůže být objemová fáze nabitá* (náboje se rozutečou) a u povrchu dochází ke stínění (viz Gouyova–Chapmanova vrstva).

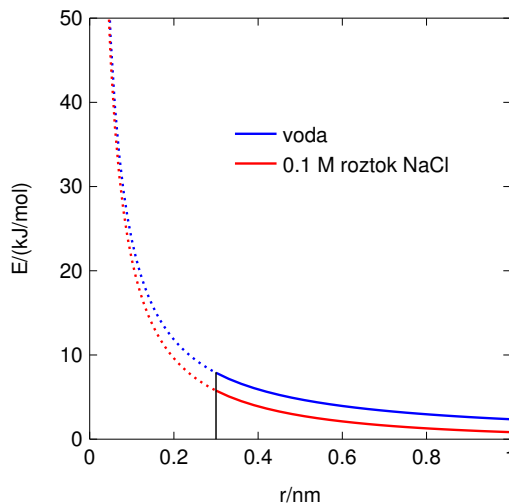


Obrázek 6.4: Ilustrace velikosti elektrostatických sil. Zatímco atomy helia za nízké teploty se pohybují většinu času po úsečkách a jen občas se srazí, v plazmatu se ionty pohybují po křivých trajektoriích, protože síly náboj-náboj jsou velké

Podobně jako náboj nabitého povrchu je stíněn i náboj každého iontu. Matematickou teorii tohoto jevu podali Debye a Hückel. Zjednodušující předpoklady této teorie jsou podobné jako u Gouyova–Chapmanova modelu:

- Rozpouštědlo je homogenní dielektrické kontinuum.
- Ionty (může být několik druhů) aproximujeme tuhou nabitou kuličkou o průměru D (stejný pro všechny ionty); jiné interakce zanedbáváme.
- Rozložení iontů v okolí vybraného iontu popisujeme pravděpodobnostně jako spojitě rozložení náboje (iontová atmosféra); korelace iontů v atmosféře zanedbáváme.
- Platí $ze\phi \ll k_B T$ alespoň „pro většinu iontů“; pro 1:1 elektrolyt to nastane pro dostatečně zředěný roztok ($< 0.1\text{ mol dm}^{-3}$), pro $|z| > 1$ až pro mnohem zředěnější roztoky.

Výpočet je podobný jako odvození Gouyovy–Chapmanovy vrstvy, jen probíhá ve sfé-



Obrázek 6.5: Stíněný a nestíněný potenciál iontů ve vodě podle Debyeovy–Hückelovy teorie pro ionty o průměru 0.3 nm

rických souřadnicích okolo kulatého iontu. Rovněž výsledek je podobný, elektrostatický potenciál je stíněn faktorem $\exp(-r/\lambda)$:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{ze}{r} & \text{bez stínění} \\ \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{ze}{r} \exp(-r/\lambda) & \text{se stíněním} \end{cases}$$

kde Debyeova délka (velikost iontové atmosféry) λ je dána vztahem (6.4).

Příklad. Kolik molekul vody je v iontové atmosféře v roztoku NaCl o koncentraci 0.1 mol L^{-1} ?

Řešení. V minulém oddíle jsme spočítali $\lambda = 0.96 \text{ nm}$.

Číselná hustota vody je $\mathcal{N} = \rho/M \times N_A = 3.33 \times 10^{28}$, tedy počet molekul $= \frac{4}{3}\pi\lambda^3\mathcal{N} = 124$. To není mnoho, koncentrace $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ je na hranici použitelnosti metody. ■

Iontová atmosféra je k iontu vždy přitahována, a proto je podle Debyeovy–Hückelovy teorie dodatková parciální Gibbsova energie (dodatkový chemický potenciál) záporná, aktivitní koeficient je tedy menší než jedna. Za vysokých koncentrací iontů, kdy Debyeova–Hückelova teorie již neplatí, mohou být aktivitní koeficienty větší než 1.

Pro výpočet aktivitního koeficientu γ_i iontu uvažujme nejprve ion v čistém rozpouštědle ($\gamma_i = 1$). Ion vybijeme (integrujeme přes náboj k nule), přičemž stanovíme reverzibilní práci. Neutrální částici vložíme do iontového roztoku; v rámci dané aproximace zůstane aktivitní koeficient roven jedničce. Pak částici nabijeme, tentokrát se zahrnutím energie ion–iontová atmosféra. Výsledný vztah pro aktivitní koeficient iontu i je

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}} \quad (6.7)$$

kde Debyeova–Hückelova konstanta A je teplotně závislý parametr daný vlastnostmi rozpouštědla,

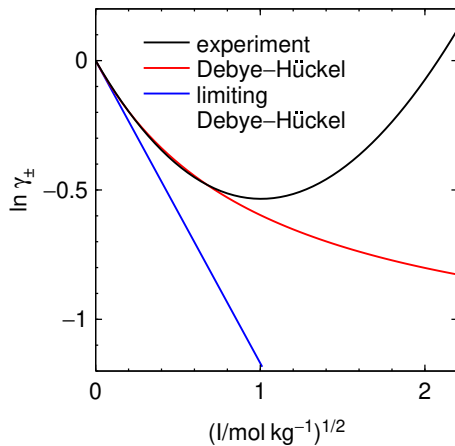
$$A = \frac{e^3 N_A^2 \sqrt{2}}{8\pi(\varepsilon RT)^{3/2}} \quad (\doteq 1.176 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ pro vodu } 25^\circ\text{C}) \quad (6.8)$$

a parametr a kromě rozpouštědla závisí na velikostech iontů (předpokládáme, že všechny jsou stejně velké, jinak by vzorce vyšly mnohem složitější)

$$a = \sqrt{\frac{2F^2}{\varepsilon RT}} D \quad (\doteq 1 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ pro } D = 0.3 \text{ nm a vodu } 25^\circ\text{C}) \quad (6.9)$$

Použitelnost rovnic je do cca $I_c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ pro jednomocné ionty. Aplikace pro více-mocné ionty je omezena na ještě menší koncentrace a pro mnoho systémů (s párováním iontů aj.) selhává úplně.

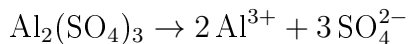
Zjednodušená a méně přesná varianta vztahu pro $D = 0$ (ionty jsou bodové náboje), $\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I_c}$, se nazývá Debyeův–Hückelův limitní zákon.



Obrázek 6.6: Závislost logaritmu středního aktivitního koeficientu NaCl na odmocnině iontové síly (podle FCH II)

6.3.1 Roztok silného elektrolytu

Uvažujme vodný roztok soli, např.



Obecně zapíšeme



kde K a A symbolicky značí kation a anion, ν jsou stechiometrické koeficienty a z nábojová čísla v absolutní hodnotě (tedy $z_{\ominus} > 0$).

Sůl i roztok musí být neutrální, tedy musí platit

$$\nu_{\oplus}z_{\oplus} = \nu_{\ominus}z_{\ominus} \quad (6.10)$$

Pokud měříme vlastnosti takového roztoku běžnými metodami (např. tlak nasycených par nad roztokem, rozpustnost aj.), nemůžeme stanovit zvlášť aktivity jednotlivých iontů, ale pouze jejich vážený průměr. Např. střední chemický potenciál soli v roztoku je

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu_{\oplus}\mu_{\oplus} + \nu_{\ominus}\mu_{\ominus}}{\nu_{\oplus} + \nu_{\ominus}}$$

a střední aktivita

$$a_{\pm} = \exp[(\mu_{\pm} - \mu_{\pm}^{\circ})/RT] = \sqrt[\nu]{a_{\oplus}^{\nu_{\oplus}} a_{\ominus}^{\nu_{\ominus}}}, \quad \text{kde } \nu = \nu_{\oplus} + \nu_{\ominus}$$

Střední aktivitní koeficient je

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm}/(c/c^{\text{st}}) = \sqrt[\nu]{\gamma_{\oplus}^{\nu_{\oplus}} \gamma_{\ominus}^{\nu_{\ominus}}}$$

kde c je analytická koncentrace soli $K_{\nu_{\oplus}}A_{\nu_{\ominus}}$. Po dosazení aktivitních koeficientů iontů z (6.7) a použití nábojové neutrality (6.10) dostaneme vztah, který nám pomůže zjednodušit některé výpočty

$$\ln \gamma_{\pm} \stackrel{\text{Debye-Hückel}}{=} -z_{\ominus}z_{\oplus}A \frac{\sqrt{I_c}}{1 + a\sqrt{I_c}}$$

Opakuji, že zde $z_{\ominus} > 0$. Aktivitní koeficient podle Debyeovy–Hückelovy teorie je vždy menší než 1.

Poznámka. Vyjadřování složení pomocí koncentrací $c_i = n_i/V$ někdy komplikuje výpočty, protože objem V se mění jak při směšování či rozpouštění tak i s teplotou. Tyto problémy odstraňuje použití molalít, které proto najdete ve speciální elektrochemické literatuře. Např. iontová síla je pak definovaná vztahem

$$I = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j \quad (6.11)$$

a nezávisí na teplotě. Při nízkých koncentracích platí $I_c/(\text{mol dm}^{-3}) \approx I/(\text{mol kg}^{-1})$. └

6.3.2 Aplikace

Příklad. Vypočtete:

- střední aktivitní koeficient iontů v $\odot$ CaCl_2 , $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$;
- střední aktivitní koeficient iontů v $\odot$ CH_3COOH , $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, je-li stupeň disociace $\alpha = 0.013$;
- aktivitní koeficient protonů v $\odot$ H_2SO_4 , $c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$, je-li disociace do 1. stupně úplná a do 2. stupně 60 %

Řešení. a) 0.71; b) 0.960; c) 0.859. ■

Již víte, že rozpustnost málo rozpustné soli (např. BaSO_4) **klesne** v roztoku obsahujícím jeden z iontů (např. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nebo Na_2SO_4). Rozpustnost málo rozpustné soli v roztoku obsahujícím jiné ionty (např. BaSO_4 v roztoku NaCl) bude naopak **větší**. To je proto, že ostatní ionty prostřednictvím iontové atmosféry stabilizují ionty málo rozpustné soli v roztoku, tj. klesne jejich aktivitní koeficient a pro dosažení téhož součinu aktivit je potřeba iontů víc. Připomeňme, že rozpustnost se také může změnit v důsledku změny pH, dochází-li k hydrolýze, např. pro šťavelan (oxalát) vápenatý v $\odot$ kyseliny šťavelové, vápenec a oxid uhličitý aj.

Příklad. Součin rozpustnosti síranu barnatého je 1.0×10^{-10} . Vypočtete rozpustnost BaSO_4 a) v čisté vodě a b) v 0.01 M roztoku NaCl .

Řešení. a) Balance je jednoduchá, platí $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = c$. V aproximaci nekonečného zředění $(c/c^{\text{st}})^2 = K_s = 1.0 \times 10^{-10}$, takže $c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Iontová síla je $I_c = 4c$ a aktivitní koeficient $\gamma_{\pm} \approx \exp(-2 \cdot 2 \cdot A\sqrt{I_c}) = 0.97$. To je skoro 1. Chceme-li být přesnější, napíšeme $a_{\oplus}a_{\ominus} = (\gamma_{\pm}c/c^{\text{st}})^2 = K_s$, z čehož spočteme opravenou hodnotu $c = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ⁵

⁵Obecně v případě koncentrovanějších roztoků musíme proces opakovat, dokud se výsledek nemění. Alternativně řešíme (nelineární) rovnici vhodným softwarem.

b) Koncentrace síranu barnatého je proti NaCl zanedbatelná, a proto je iontová síla tvořena převážně ionty Na^+ a Cl^- , $I_c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$. Střední aktivitní koeficient Ba^{2+} a SO_4^{2-} je $\gamma_{\pm} = \exp(-2 \cdot 2 \cdot A\sqrt{I_c}/(1 + a\sqrt{I_c})) = 0.652$. Proto $c = c^{\text{st}}\sqrt{K_s}/\gamma_{\pm} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. ■

Pamatujte

Je-li nabitý povrch ponořen do iontového roztoku:

- ionty opačného znaménka se mohou adsorbovat (Helmholtzův model), a tak stíní povrchový náboj;
- ionty opačného znaménka se přednostně vyskytují v roztoku poblíž povrchu a postupně stíní povrchový náboj (Gouyova–Chapmanova difuzní vrstva);
- oba jevy se mohou kombinovat (Sternův model).

Pro difuzní vrstvu je typické, že náboj v roztoku i potenciál ubývají exponenciálně se vzdáleností d od povrchu, $\propto \exp(-d/\lambda)$, kde Debyeova stínící délka λ klesá se zvyšující se koncentrací.

Obdobně je stíněn náboj každého iontu iontovou atmosférou. Důsledkem je snížení aktivity iontů, které lze přibližně spočítat pomocí Debyeovy–Hückelovy teorie.

Kapitola 7

Nernstova rovnice

Nernstovu rovnici jste probírali ve Fyzikální chemii I. Zde základní pojmy zopakujeme a rozšíříme.

7.1 Elektrolytický a galvanický článek

Okolo r. 1860 rozdělil Becketov kovy podle ochoty reagovat s kyselinami. Krátká zmodernizovaná verze jeho řady je:



Kovy vlevo se snadno oxidují, tj. uvolňují elektron. Kovy vpravo jsou ušlechtilé a nesnadno se rozpouštějí, naopak jejich kationty se snadno redukují. Vložíme-li do roztoku dva různé kovy, bude ten levější záporný (snáze uvolňuje záporný elektron), pravější kladný.

Elektrochemický článek je soustava složená ze dvou elektrod a elektrolytu, kterou prochází či může procházet elektrický proud. Do **elektrolytického článku** dodávám proud (elektrickou energii), abych uskutečnil reakci. Typickým příkladem je elektrolýza vody za vzniku třaskavého plynu. Z **galvanického článku** získávám energii (baterie, akumulátory). Ve fyzikální chemii máme rádi rovnováhu, neboť pak můžeme aplikovat mašinerii chemické termodynamiky. Proto zavádíme tzv. **rovnovážný galvanický článek**. Ten elektrinu ani nespotřebovává ani nevyrábí, ale může, pokud velmi málo změníme

napětí; podstatné je, že v tomto případě děje probíhají vratně a obrácením napětí docílíme přesně opačné změny. Rovnovážnému článku se blíží (podle různých parazitních reakcí více či méně) reálný článek v bezproudovém stavu.

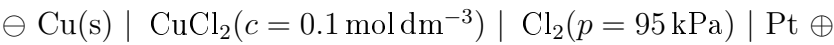
V elektrochemii definujeme **anodu** jako elektrodu, na které dochází k **oxidaci** (odní-mání elektronů) a **katodu** jako elektrodu, na které dochází k **redukci** (příjmu elektronů). To je v souladu s fyzikální definicí, kdy anoda je elektroda, do které přitéká konvenční proud (tj. tok kladných částic) neboli z které odtékají záporné elektrony. Naopak katoda je elektroda, ze které vytéká konvenční proud. Poučka „anionty jdou k anodě“ (protože záporné anionty jsou přitahovány kladnou anodou) tak platí jen pro elektrolýzu: anionty se na anodě vybijí (odevzdají elektron), tj. zoxidují. Příklady:

anoda – oxidace	katoda – redukce
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

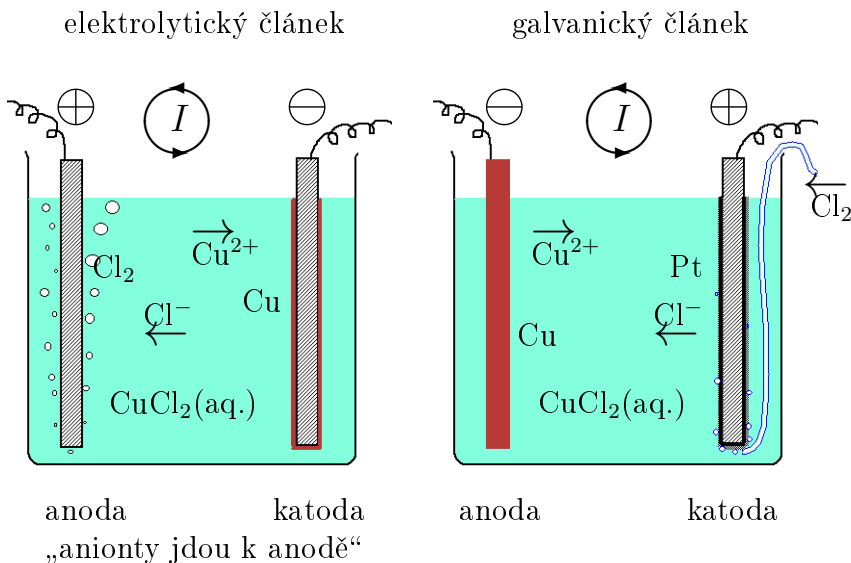
V článku jsou oxidace a redukce odděleny, převod náboje se uskutečňuje uzavřením obvodu. Elektrody (poločlánky) mohou být odděleny pórovitou přepážkou, solným můst-kem, membránou aj. Podle konvence zapisujeme anodu vlevo a katodu vpravo. Používáme následující značení:

$\ominus$	záporná elektroda (anoda)	$\oplus$	kladná elektroda (katoda)
	fázové rozhraní	:	kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka)
	solný můstek	::	polopropustná membrána

Např. galvanický článek z obr. 7.1 můžeme zapsat takto:



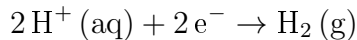
Rovnovážné napětí článku (starší názvy: elektromotorické napětí nebo elektromo-torická síla (EMS)), angl. *cell potential* (*electromotive force, emf*) se měří v bezproudovém



Obrázek 7.1: Elektrolytický článek: katoda, anoda a směr konvenčního proudu

stavu, aby byla zaručena reverzibilita procesů. Napětí článku budeme značit E , případně $\Delta\phi$ (rozdíl potenciálů).

Jako nelze tlesknout jednou rukou, nelze měřit potenciál jedné elektrody. Vždy měříme napětí (rozdíl potenciálů) dvou elektrod. Nula je proto stanovena konvencí, je to **standardní vodíková elektroda**, což je elektroda s reakcí



kde aktivity protonů i plynného vodíku jsou jedničky, $a_{\text{H}^+} = 1$ ($\text{pH}=0$) a $a_{\text{H}_2} = 1$ ($p_{\text{H}_2} = p^{\text{st}}$). Vodíkovou elektrodu realizujeme platinovým plíškem pokrytým platinovou černí (porézní platina s velkým povrchem) a syceným vodíkem.

Elektrodotový potenciál elektrody X je definován jako napětí článku



Podle konvence je to vždy redukční potenciál. Standardní (redukční) potenciál elektrody je její redukční potenciál, jestliže všechny látky účastníci se reakce mají jednotkové aktivity, např. $E_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\circ} = 1.360 \text{ V}$ (při 25°C).

Jestliže reakce píšeme tak, jak probíhají, když článek dává proud, je napětí článku součtem:

$$\text{reakce} = (\text{redukce na katodě}) + (\text{oxidace na anodě}), \quad E = E_{\text{katoda}}^{\text{red}} + E_{\text{anoda}}^{\text{ox}}$$

Jestliže obě reakce píšeme redukčně, pak odečítáme anodu od katody:

$$\text{reakce} = (\text{redukce na katodě}) - (\text{redukce na anodě}), \quad E = E_{\text{katoda}}^{\text{red}} - E_{\text{anoda}}^{\text{red}}$$

7.2 Termodynamika vratného článku

7.2.1 Nernstova rovnice

Uvažujme redoxní reakci (1.1). Vratnost (reverzibilita) znamená, že děje lze obrátit malou změnou napětí od rovnovážného. V článku nesmí probíhat žádné parazitní reakce (rozpuštění kovu), difuze či převod přes kapalinové rozhraní aj. Podle rov. (2.3) je pak reakční Gibbsova energie za konstantní teploty a tlaku rovna práci jiné než objemové, což je zde práce elektrická

$$\Delta_r G_m = W_{\text{el}} = -qE = -zFE \quad [p, T]$$

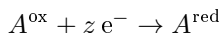
Záporné znaménko je dáno konvencí. (Představte si baterii, která dává energii, pak $\Delta_r G_m < 0$. Podle konvence je napětí kladné, $E > 0$, takže před qE musí být minus.)

Za použití vám jistě známých vztahů $\Delta_r G_m = \sum_i \nu_i \mu_i$ a $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$ dostaneme tzv **Nernstovu rovnici**

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (7.1)$$

kde z je počet přenesených elektronů.

Poznámka. Pro redukci jedné látky na jedné elektrodě,



se Nernstova rovnice uvádí ve tvaru

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^{\text{ox}}}{a^{\text{red}}}$$

Rovnovážná konstanta reakce probíhající v článku je

$$K = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus / RT] = \exp[zFE^\ominus / RT]$$

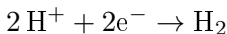
Standardní rovnovážné napětí článku souvisí se standardní reakční Gibbsovou energií vztahem $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$. Z tabelovaných hodnot ho dostaneme odečtením anody od katody,

$$E^\ominus = E_{\text{katoda}}^{\ominus, \text{red}} - E_{\text{anoda}}^{\ominus, \text{red}}$$

Je-li v daném okamžiku $\Delta_r G < 0$, je napětí kladné ($E > 0$) a článek dává (může dávat) proud. Pokud $E = 0$ neboli $\Delta_r G = 0$, je článek vybitý a reakce je v rovnováze (nezaměňujte s rovnovážným napětím u vyváženého článku).

Příklad. Jak závisí redukční potenciál vodíkové elektrody na aktivitě protonů za teploty 25 °C?

Řešení.



Výraz za logaritmem je tvořen stejně jako při výpočtu rovnováhy:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (7.2)$$

Pro vodíkovou elektrodu platí $E^\circ = 0$. Pro konstantní tlak vodíku a konstantní napětí referenční elektrody (kterou musíme v obvodu mít) máme

$$E = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \text{const} + \frac{RT \ln 10}{F} \log_{10} a_{\text{H}^+} \doteq \text{const} - 0.05916 \text{ V} \times \text{pH}$$

Zvýšení pH o 1 sníží napětí vodíkové elektrody (i jiných elektrod citlivých na H^+) o 59 mV. ■

7.2.2 Závislost napětí článku na teplotě

Proměřením rovnovážného napětí článku v závislosti na teplotě dostaneme i další veličiny. Opakuji, že studujeme vratný děj za konstantní teploty a tlaku a že se koná elektrická práce. Z rovnice pro dG , odd. 2.2, přímo vyjádříme

$$\Delta_r S_m = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

a po několika úpravách dostaneme i entalpii

$$\Delta_r H_m = -T^2 \left(\frac{\partial (\Delta_r G_m / T)}{\partial T} \right)_p = zFT^2 \left(\frac{\partial (E/T)}{\partial T} \right)_p$$

Reakční teplo dostaneme z entropie (druhý termodynamický zákon pro vratné děje)

$$Q_m = T \Delta_r S_m$$

Pozor, reakční teplo se nerovná reakční entalpii, protože se koná i elektrická práce¹! Místo toho platí

$$\begin{aligned}\Delta_r U &= Q + W = Q - p\Delta_r V + W_{\text{el}} \\ \Delta_r H &= \Delta_r U + \Delta_r(pV) \stackrel{[p]}{=} \Delta_r U + p\Delta_r V = Q + W_{\text{el}}\end{aligned}$$

Obdobné vztahy platí i pro standardní veličiny ($p = p^{\text{st}}$, jednotkové aktivity), např.:

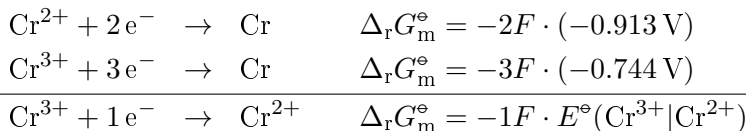
$$\Delta_r S_{\text{m}}^{\ominus} = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_{\text{m}}^{\ominus}}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T} \right)_p$$

7.2.3 Redukční potenciály mezi různými oxidačními čísly

Jedna látka (ion) se může vyskytovat v různých oxidačních stupních. Při přepočtu si musíme uvědomit, že aditivní jsou (podle Hessova zákona) reakční Gibbsovy energie, nikoliv redukční potenciály.

Příklad. $E^{\ominus}(\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}) = -0.913 \text{ V}$, $E^{\ominus}(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}) = -0.744 \text{ V}$. Vypočítejte $E^{\ominus}(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+})$.

Řešení. Napíšeme si obě reakce pod sebe a k nim příslušné standardní reakční Gibbsovy energie, načež je sečteme:



Ze součtu

$$-1F \cdot E^{\ominus}(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}) = -3F \cdot (-0.744 \text{ V}) + 2F \cdot (-0.913 \text{ V})$$

¹ $Q = \Delta H$ platí za konstantního tlaku, pokud se koná jen objemová práce.

pak okamžitě dostaneme hledaný redukční potenciál

$$E^\circ(\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}) = 3 \cdot (-0.744 \text{ V}) - 2 \cdot (-0.913 \text{ V}) = -0.406 \text{ V}$$



7.3 Elektrody, články, baterie

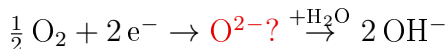
7.3.1 Druhy elektrod

Elektrody se třídí na několik druhů. Nejjednodušší jsou elektrody **prvního druhu**, na kterých dochází k jednoduché reakci mezi materiálem elektrody a iontem. Podle iontu rozlišujeme kationtové a aniontové elektrody, podle materiálu pak elektrody kovové, amalgamové (kov je rozpuštěn ve rtuti) a nekovové, jejichž nejčastějším typem jsou plynové.

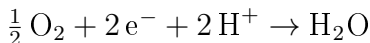
Jednoduchá kovová kationtová elektroda je zinek ponořený do kyseliny, redukčně zapísáno $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn} \oplus$. Standardní redukční potenciál je dosti záporný, $E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$. Proto bude ve většině článků tato elektroda vlevo ($\ominus \text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$) a zinek se bude rozpouštět (bude docházet k oxidaci).

Vodíková elektroda je kationtová a plynová.

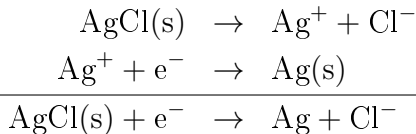
Občas používané aniontové plynové elektrody jsou chlorová a kyslíková. Plynné látky reagují na vhodném inertním nosiči o velkém povrchu, např. platinové černi na platině. O chlorové elektrodě jsme již mluvili. U kyslíkové elektrody $\text{OH}^-|\text{O}_2|\text{Pt} \oplus$ je třeba si uvědomit, že volný O^{2-} neexistuje. Reakci lze zapsat různými způsoby, např.



nebo v kyselém prostředí vhodněji



V elektrodách **druhého druhu** se reakce účastní málo rozpustná sůl či hydroxid nebo oxid. Příkladem je **chloridostříbrná** (argentochloridová) elektroda, $\text{Cl}^- \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag} \oplus$. Reakci dostaneme jako součet rozpouštění AgCl na ionty a redukce Ag^+ :

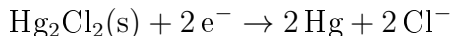


Napišme si nyní Nernstovu rovnici pro výslednou reakci

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{Cl}^-} &= E_{\text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \\ &= E_{\text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

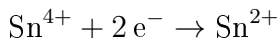
protože AgCl a Ag jsou ve standardním stavu a mají jedničkové aktivity. Vidíme, že elektroda je citlivá na koncentraci chloridového iontu. K převodu ze stříbrného iontu dochází prostřednictvím vztahu $a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-} = K_s$, kde K_s je součin rozpustnosti AgCl .

Podobná je kalomelová elektroda $\text{Cl}^- \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} \oplus$ daná reakcí



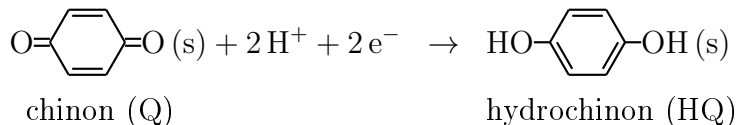
Elektrody druhého druhu mají stabilní napětí, snadno se realizují, a proto slouží jako referenční elektrody. Vyskytují se i v akumulátorech, např. v olověném.

Redox elektrody jsou založeny na různých oxidačních stupních jedné látky, např. na $\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+} \mid \text{Pt} \oplus$ probíhá reakce



Tzv. chinhydronová (*quinhydrone*) elektroda je vhodná pro měření pH v rozsahu 1–8. Obsahuje nasycený roztok chinonu (*quinone*) a hydrochinonu (*hydroquinone*) v pufru.

Probíhá reakce



Nernstova rovnice pro tento poločlánek je

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Q}|\text{HQ}} &= E_{\text{Q}|\text{HQ}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HQ}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} = E_{\text{Q}|\text{HQ}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \\
 &\doteq (0.699 - 0.059 \cdot \text{pH}) \text{ V}
 \end{aligned}$$

neboť $a_{\text{Q}} = a_{\text{HQ}} = 1$ (při použití standardního stavu čistá látka pro Q i HQ).

Iontově selektivní elektrody jsou založeny na membráně propouštějící jen některé ionty. Např. membrána ze speciálního tenkého skla „propouští H^+ “ (přesněji dochází k převodu pomocí dalších kationtů). Vztah pro závislost napětí na aktivitě protonů odvodíme v odd. 8.2.1, vyjde

$$E = \text{konst} - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+, \odot) = \text{konst} - \frac{RT}{F} \cdot \ln 10 \cdot \text{pH}$$

tj. opět platí Nernstova rovnice. Skleněná elektroda se používá pro měření pH v rozsahu 2–12.

7.3.2 Články

Běžné „baterie“, tj. články a akumulátory, jsou tzv. chemické články, kdy zdrojem (Gibbsovy) energie je energie chemická. V koncentračních člancích můžeme napětí získat i z rozdílu koncentrací elektrolytu, případně i elektrody (různé koncentrace kovu v amal-gámu).

Obě elektrody mohou sdílet společný elektrolyt (články bez převodu). U článků s převodem jsou obě elektrody odděleny. Nejjednodušším případem je tzv. kapalinové rozhraní, což je pórovitá přepážka (frita, diafragma), která zabraňuje mísení obou elektrolytů, ale umožňuje difuzi. Difuze je však nevratný děj, a proto na tomto rozhraní vzniká tzv. kapalinový potenciál. Ten se omezí tzv. solným můstkem, což je trubice s vhodným elektrolytem (např. roztok KCl – proč viz odd. 8.3.2) uzavřeným dvěma diafragmami, které se vloží do obou roztoků; při výpočtu můstek „ignorujeme“. Polymerní i jiné membrány jsou vhodné tam, kde potřebujeme převést jen některé ionty.

Poznámka. Máte-li k dispozici voltmetr, můžete zkusit změřit tzv. citronovou baterii – do citronu, jablka ap. zapíchněte hřebík (nejlepší je pozinkovaný) a měděný drátek či minci (očistěná desetikoruna), případně tuhu (graftovou) z tužky aj. Na anodě dochází k oxidaci železa (příp. zinku), na katodě k redukci kyslíku, příp. různých organických látek jako je vitamin C.

Příklad. Na vrcholu Sněžky (1602 m n.m.) jsme do roztoku HCl ($c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$) ponořili platinovou elektrodu syčenou vodíkem a stříbrný drátek pokrytý AgCl. Standardní redukční napětí argentochloridové elektrody je 0.222 V ($p^{\text{st}} = 101\,325 \text{ Pa}$). Jaké napětí naměříme? Aplikace Aladin ukazuje tlak 999 hPa. Teplota vzduchu ($\bar{M} = 29 \text{ g mol}^{-1}$) byla 25 °C.

Řešení. Meteorologové uvádějí tlak přepočtený na hladinu moře. Proto vypočteme tlak na Sněžce z barometrické rovnice, (4.13):

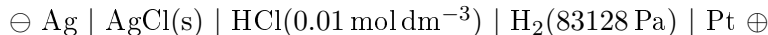
$$p = 99900 \text{ Pa} \times \exp\left(-\frac{0.029 \text{ kg mol}^{-1} \cdot 9.81 \text{ m s}^{-1} \cdot 1602 \text{ m}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 298.15 \text{ K}}\right) \doteq 83128 \text{ Pa}$$

Aktivita vodíku je

$$a_{\text{H}_2} = \frac{83128 \text{ Pa}}{101325 \text{ Pa}} = 0.8204$$

Pak stanovíme aktivitu obou iontů, H^+ a Cl^- . V aproximaci nekonečného zředění platí $a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 0.01$. Chceme-li být přesnější, použijeme Debyeovu–Hückelovu teorii; dostaneme $\gamma_{\pm} = 0.8986$ čili $a_{\pm} = a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 0.008986$.

Nevíme, co je katoda a co anoda, ale to nevadí. Zapišme článek schématem



Redukční napětí vodíkové katody je podle (7.2)

$$E^{\text{vpravo}} = 0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}^+}}$$

Redukce na argentochloridové elektrodě je $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ a redukční napětí argentochloridové elektrody je

$$E^{\text{vlevo}} = 0.222 \text{ V} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Protože argentochloridová elektroda je vlevo a dochází na ní k opačné reakci (oxidaci), budeme napětí odečítat². Celkem

$$E = E^{\text{vpravo}} - E^{\text{vlevo}} = -0.222 \text{ V} - \frac{RT}{F} \ln \frac{0.8204^{1/2}}{0.008986^2} \doteq -0.4616 \text{ V}$$

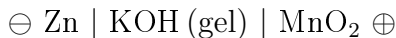
Vyšlo nám záporné číslo, což neodpovídá konvenci. To znamená, že musíme prohodit katodu a anodu: vodíková elektroda vlevo, argentochloridová vpravo. Napětí takového článku je pak 0.4616 V. (V aproximaci nekonečného zředění vyjde 0.4561 V, což je experimentálně odlišitelné od přesnějšího 0.4616 V.) ■

7.3.3 Baterie a akumulátory

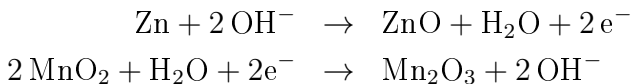
Běžné slovo „baterie“ správně znamená soustavu elektrochemických článků spojených za sebou (pro zvýšení napětí), případně vedle sebe (zvýšení proudu). Z obrovského množství „baterií“ zde uvedu dvě nejpoužívanější.

²Tento nedidaktický způsob výpočtu používám kvůli kompatibilitě s ostatními předměty

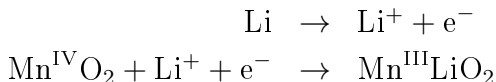
Alkalický článek můžeme zapsat schématem



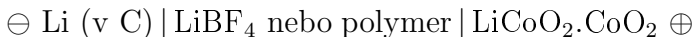
Je založen na oxidaci zinku, který za alkalických podmínek skončí jako oxid ZnO či hydroxid, a na redukci Mn^{IV} na Mn^{III} (ve formě Mn_2O_3 nebo MnOOH):



Lithiové články jsou výhodné, protože lithium je lehké a má vysoký potenciál (typické napětí článku je 3 V). Katody jsou různé, např. burel (MnO_2), různé směsné oxidy; viz též Li-ion níže. Elektrolyt je sůl (např. LiBF_4) v organickém polárním rozpouštědle (vodu použít nelze, protože s kovovým lithiem reaguje):



Téměř každý článek se dá alespoň trochu nabít, ale pro praktické aplikace potřebujeme **akumulátory**, které snesou mnoho cyklů s minimální ztrátou kapacity. V moderních článcích označovaných **Li-ion** a **Li-polymer** je opět lithium, tentokrát ale ne ve formě kovu, ale jako tuhý roztok v matici z uhlíku; je potřeba alespoň 6 uhlíků na jeden atom Li, takže hmotnost akumulátoru ve srovnání s články roste:



Kladná elektroda³ je podobná jako v lithiových článcích, např. (ve vybité formě) LiCoO_2 skládající se z vrstev CoO_2 proložených (interkalovaných) vrstvami lithných kationtů.

³Termínům katoda a anoda se zde budu vyhýbat, protože jejich význam je jiný při nabíjení a jiný při vybíjení

Při nabíjení část Li^+ přejde do roztoku (a pak na Li) a část Co^{III} na Co^{IV} beze změny struktury.

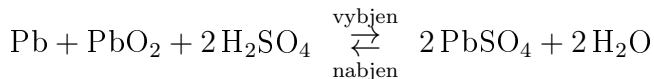
Starší články **nikl-metalhydrid** mají místo lithia vodík (v hydridu MH, $\text{M} = \text{LaNi}_5$, CeAl_5 , TiNi_2 ...) a místo kobaltu nikl:



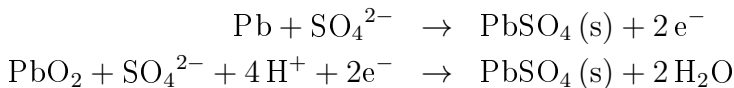
Výhodou **olověného akumulátoru** je velký proud, proto se používá pro startování aut



Celková reakce při vybíjení je



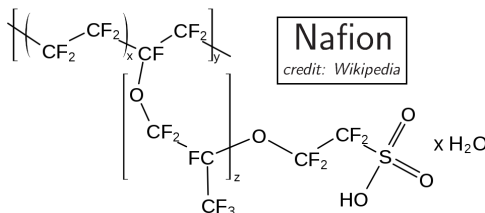
a po rozepsání na anodu a katodu



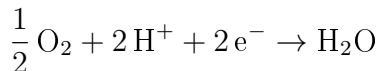
Palivové články se liší od běžných článků tím, že palivo je kontinuálně přiváděno a reaguje. Existuje mnoho typů. V nejběžnějším se na anodě oxiduje plyný vodík,



Vzniklé protony procházejí membránou, např. Nafion:



a reagují s kyslíkem na katodě,



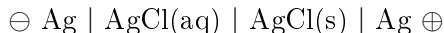
K reakci je potřebný katalyzátor (zpravidla platina) a vodík musí být velmi čistý. Účinnost není oslnivá, a proto se článek zahřívá, což (při masivnějším použití) způsobuje problémy. Technické problémy se zvyšují v případě běžnějších paliv než je vodík. Dá se konstatovat, že palivové články zatím nesplnily naděje do nich vkládané na „zelenou energii“; kromě toho, že převážná většina vodíku se stejně vyrábí z fosilních paliv.

7.4 Součin rozpustnosti

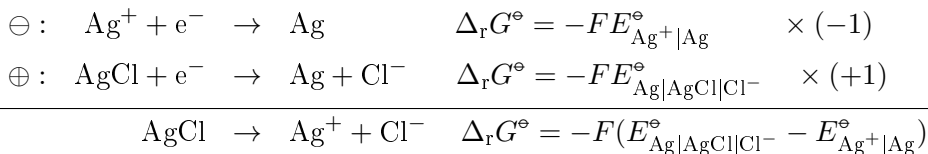
Již jsme se zmínili, že v elektrodách druhého druhu (např. $\text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Cl}^-$), se převádí potenciál elektrody prvního druhu (např. $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$) pomocí málo rozpustné soli. Pokud naopak známe (změříme za vhodných podmínek) redukční potenciály elektrody prvního i druhého druhu se stejnými ionty, kombinací zákonitě dostaneme součin rozpustnosti jejich soli.

Příklad. Stanovte součin rozpustnosti AgCl ze standardních redukčních potenciálů při 25°C .
Data: $E^\circ(\text{Ag} | \text{Ag}^+) = 0.799 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-) = 0.222 \text{ V}$.

Řešení.



Obě reakce zapíšeme redukčně:



$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left[\frac{F}{RT} (E_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-}^\ominus - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus)\right] = 1.76 \times 10^{-10}$$

Všimněte si též, že pro članek nakrátko (virtuální Ag v $\odot$ AgCl) přejde Nernstova rovnice

$$E = 0 = (E_{\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-}^\ominus - E_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus) - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+})$$

v podmínku rovnováhy

$$a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}^+} = K_s$$



7.5 Kinetika elektrodoých dějů

Reakci na elektrodě si můžeme rozdělit na několik kroků:

1. difuze reaktantů k elektrodě,
2. případně reakce ve vrstvě roztoku, která těsně přiléhá k povrchu elektrody,
3. adsorpce reaktantů na elektrodě,
4. přenos elektronů mezi adsorbovanými molekulami či ionty výchozích látek a elektrodou,
5. desorpce produktů z elektrody,
6. případně reakce ve vrstvě roztoku, která těsně přiléhá k povrchu elektrody,
7. difuze produktů směrem od elektrody.

Když to někde vážne, nastává **polarizace elektrod**. Koncentrační polarizace je způsobena pomalou difuzí (body 1., 7.). Chemická polarizace „otravou“ produkty reakce.

Přepětí (*overpotential*) η je napětí, o které musíme zvýšit napětí oproti rovnovážnému, aby probíhala elektrolýza. V galvanickém článku naopak naměříme méně. Přepětí může být způsobeno mnoha efekty. **Aktivační přepětí** je analogií aktivační energie a je dáno bariérou na reakční koordinátě, kterou je potřeba překonat. Toto přepětí závisí na

materiálu elektrod (vodík: na Pt černí: -0.07 V , na kovové Pt: -0.16 V , Pb: -0.71 V , Hg: -0.85 V). **Koncentrační přepětí** způsobené koncentrační polarizací roste (v absolutní hodnotě) s proudovou hustotou (přibližně logaritmicky).

Přepětí zvyšuje spotřebu energie při elektrolýze, protože musíme použít vyšší napětí než rovnovážné. Naopak vysoké přepětí vodíku na kovech umožňuje vybíjet i méně ušlechtilé kovy, např. chrom, čehož se využívá při galvanickém pokovování. Existence olověného akumulátoru je umožněna velkým přepětím vodíku, bez něj by se při nabíjení vyvíjel vodík.

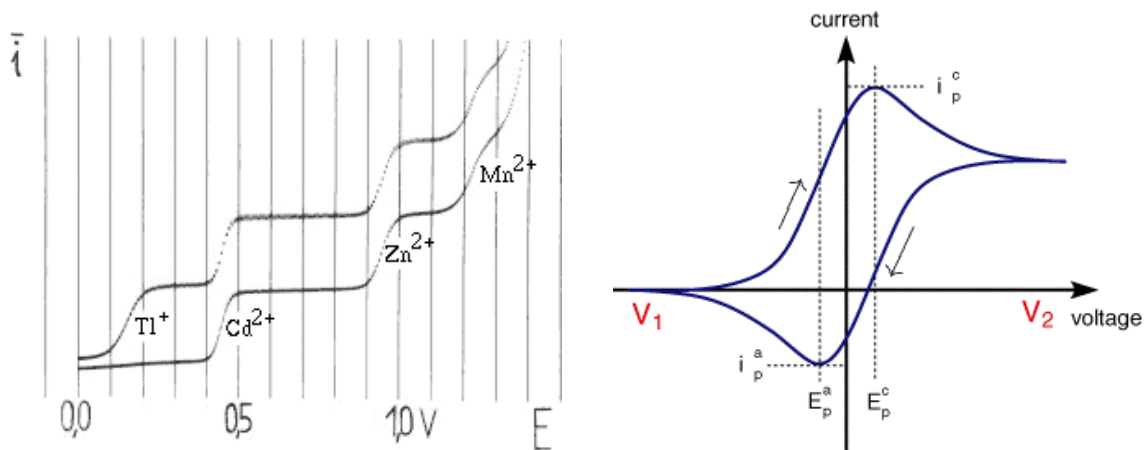
7.6 Koroze

Není dobré ukládat do země či obdobného vlhkého prostředí konstrukci složenou ze dvou (vodivě spojených) kovů, např. hliník a ocel. Vytvoří se zkratovaný galvanický článek a méně ušlechtilý kov (anodická fáze, $\ominus$) bude rychle korodovat. V menší míře způsobuje tato galvanická koroze i rezivění ocele, protože ocel se skládá z krystalových zrn s mírně odlišnými vlastnosti (potenciálem).

Jev se ale dá využít i k tzv. katodické ochraně lodí, potrubí aj. Do vody ponoříme či do země zakopeme anodu z levného materiálu (zinek, hliník). Vytvoří se článek, anoda sice koroduje, ale cennější katoda ($\oplus$) je chráněna. Pro ocelové lodě v korozivní mořské vodě stačí tato pasivní ochrana. Při aktivní ochraně (např. potrubí v zemi) aplikujeme ještě napětí (na anodu kladné, na chráněnou konstrukci záporné). U větších konstrukcí jsou napětí až 50 V a proudy až 50 A .

7.7 Elektroanalytické metody

Ve Fyzikální chemii I jste se setkali s **coulometrií**, při níž se měří obvodem prošlý náboj, který způsobil nějakou chemickou přeměnu, např. vývin třaskavého plynu či elektrolytické vyloučení kovu (mědi, stříbra). Je to poměrně přesná metoda, lze ji použít např. ke



Obrázek 7.2: Vlevo: příklad polarogramu (podle <http://canov.jergym.cz/objevite/objev2/hey.htm>). drobné špatně viditelné vlnky odpovídají růstu a odpadnutí kapky. **Vpravo:** příklad cyklické voltametrie pro jednu reverzibilní redox reakci – při vzrůstu napětí vzrůstá proud díky redukcí na elektrodě, ale při vyšších napětích klesne, protože se spotřebovala oxidovaná a/nebo vznikla redukováná forma poblíž elektrody (koncentrační polarizace); záporný proud je pak způsoben zpětnou reakcí takto nashromážděných produktů

kalibraci ampérmetrů.

Potenciometrie je založena na měření napětí (článku) v bezproudovém stavu. Z napětí se stanoví aktivita či koncentrace iontu či látky podle Nernstovy rovnice. Tak stanovíme pH (a z pH třeba konstanty kyselosti), součin rozpustnosti, aktivitní koeficienty aj. Při potenciometrických titracích nastane bod ekvivalence tehdy, když při malé změně koncentrace iontu (typicky H^+) dojde k velké změně měřeného napětí.

Při **voltametrii** měříme závislost proudu na napětí. Dvě nejdůležitější techniky jsou polarografie a cyklická voltametrie.

Polarografie, za kterou dostal Jaroslav Heyrovský r. 1959 Nobelovu cenu za chemii,

je voltametrická technika se rtuťovou kapkovou elektrodou (katoda) a rtuťovou anodou (na dně kádinky). V průběhu experimentu se lineárně (případně s mírnou modulací střídavým napětím či pulsy) zvyšuje napětí a měří se proud. Při překročení redukčního (obecně rozkladného) napětí dojde k vybíjení (redukci) iontů a vzrůstá proud. Protože kapka je malá (a koncentrace iontů jsou malé), katoda se polarizuje a proud je limitován difuzí iontů, proto je výška vlny úměrná koncentraci a při dalším zvyšování napětí již proud způsobený tímto iontem (téměř) nevzrůstá. Každému redukovatelnému iontu v roztoku tak odpovídá vlna s charakteristickou polohou a velikostí úměrnou koncentraci, viz obr. 7.2. Citlivost základní metody je až $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, speciální modifikace (diferenciální pulsní polarografie) až $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

Při **cyklické voltametrii** aplikujeme na článek pilovité ($\wedge \wedge \wedge$) napětí a měříme proud. Díky ireverzibilním procesům se proudová odezva zpožďuje za napětím, viz obr. 7.2.

Pamatujte

Nernstova rovnice udává závislost rovnovážného (elektromotorického) napětí článku na aktivitách reagujících látek,

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

Měření napětí článku nám slouží ke stanovení pH, příp. ke stanovení dalších iontů. Potenciály elektrod udáváme pro redukci vzhledem k standardní vodíkové elektrodě.

Příklady elektrod:

- 1. druhu:** $\text{Ag}^+|\text{Ag} \oplus$, je citlivá na látku, která se redukuje, zde Ag^+ .
- 2. druhu:** $\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag} \oplus$, redukuje se Ag^+ , ale elektroda je citlivá na koncentraci Cl^- , protože rovnováha $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ převádí koncentraci Ag^+ na Cl^- .

Ze standardních potenciálů elektrod 1. a 2. druhu pro stejný kov lze spočítat součin rozpustnosti.

Kapitola 8

Elektrické jevy na membránách

V této kapitole jsem se pokusil pojednat jednotně jevy spojené s membránami propouštějícími v různé míře ionty. Další membránový jev, osmóza, je vysvětlen v kapitole 9.

8.1 Úvod

Semipermeabilní membrána je membrána, která propouští selektivně jen některé látky; přesněji řečeno, různé látky cestují různě rychle – mají různé propustnosti (permeability). Příkladů je mnoho: lipidové a fosfolipidové dvojvrstvy v buňkách, membrány užívané pro dialýzu, membrány pro různé separační procesy, v elektrochemických člancích, pro odsolování mořské vody reverzní osmózou aj.

Mechanismy propustnosti jsou různé. Látky se mohou v membráně sorbovat (tj. „rozpuštit“) a pak difundují. To je typické pro polymerní membrány. V buněčné membráně jsou iontově selektivní kanály. Pórézní materiál (frita, diafragma) odděluje roztoky tak, že nedochází k míchání (konvekci), má však tak velké póry, že látky nerušeně difundují. I když se v této souvislosti obvykle nemluví o polopropustné membráně, různé látky difundují různě rychle.

Mají-li látky (ionty i nenabitě molekuly) různou koncentraci na obou stranách membrány, mají také různý chemický potenciál. Tento rozdíl chemických potenciálů je možné při vhodném uspořádání převést na rozdíl tlaků. Vzniká tzv. osmotický tlak, viz odd. 9.1.

Pokud je membrána různě propustná pro různé ionty, vznikne na obou stranách mem-

brány rozdíl elektrických potenciálů, tj. elektrické napětí. V této kapitole se pokusíme o jednotný výklad elektrických jevů na membránách částečně propustných pro ionty. Budeme předpokládat, že vodivost membrány (difuzivita iontů) je mnohem menší než roztoku, což znamená, že vznik elektrické dvojvrstvy v roztoku vně membrány můžeme zanedbat a řešit budeme pouze jevy uvnitř membrány.

Děje na membránách můžeme rozdělit na rovnovážné a nerovnovážné. U rovnovážných studujeme koncentrace a napětí po ustanovení rovnováhy. Z metodologického hlediska jsou výpočty rovnovážných systémů snazší, protože podmínku rovnováhy lze vyjádřit pomocí elektrického a chemického potenciálu. U nerovnovážných systémů pokračuje difuze (pomalu) i po ustálení napětí (rychle). V obecném případě musíme řešit Poissonovu rovnici spolu s rovnicí kontinuity pro náboje, i když ve speciálních případech lze postup zjednodušit.

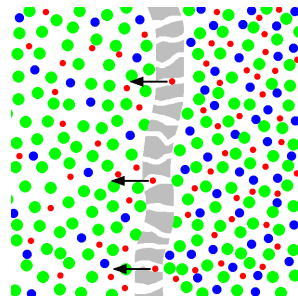
8.2 Rovnovážné děje

8.2.1 Rozcvička s jedním iontem a elektrochemický potenciál

Pokud membránou prochází jen jeden ion, začne difundovat ve směru klesající koncentrace. Stačí malé množství iontů, aby se vytvořil povrchový náboj a elektrické napětí, které (podle Le Châtelierova–Braunova principu) brání další difuzi. Po vzniku potenciálu je systém v rovnováze.

Jako příklad uvažujme roztok HCl o různé koncentraci na obou stranách membrány, která propouští jen kationty H^+ . Vhodným materiálem pro takovou membránu je sklo (tenkostěnné baničky slouží v pH-metrech) nebo Nafion (např. v palivových článcích).

Kationty se snaží difundovat do místa nižší koncentrace. Protože anionty nemohou, vznikne *membránový potenciál*. V rovnováze je rozdíl chemických potenciálů vyrovnán



elektrickým potenciálem. Uvědomte si opět, že rozdíl chemických potenciálů je roven vratné elektrické práci potřebné pro přesun jednoho molu H^+ :

$$\Delta G_m = \mu_{H^+}^{\text{vpravo}} - \mu_{H^+}^{\text{vlevo}} = -zF\Delta\phi \quad (8.1)$$

kde ovšem $z = 1$ pro H^+ . Napětí (rozdíl potenciálů¹) je

$$\Delta\phi = \phi^{\text{vpravo}} - \phi^{\text{vlevo}} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}^{\text{vpravo}}}{a_{H^+}^{\text{vlevo}}} \approx -\frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{H^+}^{\text{vpravo}}}{c_{H^+}^{\text{vlevo}}} \quad (8.2)$$

Při úpravě jsme použili vzoreček $\mu = \mu^\circ + RT \ln a$. Standardní potenciál μ° je na obou stranách membrány stejný a vypadne. Pokud $c_{H^+}^{\text{vpravo}} > c_{H^+}^{\text{vlevo}}$, je vpravo zápornější potenciál než vlevo. To je důsledkem toho, že některé kladné protony prodifundovaly membránou doleva.

Výše uvedený vztah se odvodí ještě snáze, jestliže elektrický potenciál ϕ působící na ion a jeho chemický potenciál spojíme. Definovali jsme proto v (5.11) elektrochemický potenciál:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

kde z_i je nábojové číslo iontu včetně znaménka. Elektrochemický potenciál v sobě zahrnuje schopnost iontu (přesněji: jednoho molu iontů) konat práci jak chemickou tak elektrickou. Rovnice (8.1) se pak lehce napíše jako podmínka rovnosti elektrochemických potenciálů:

$$\tilde{\mu}_{H^+}^{\text{vpravo}} = \tilde{\mu}_{H^+}^{\text{vlevo}}$$

8.2.2 Donnanovy rovnováhy

Uvažujme membránu, která propouští pouze malé ionty (Na^+ , Cl^- , H^+ , ...) a je nepropustná pro velké ionty. Velkým iontem může být u některých membrán např. anion

¹Elektrické napětí budeme značit $\Delta\phi$. Jiné používané symboly jsou U (ve fyzice) a E (pro rovnovážné napětí článku).

toluensulfonové kyseliny, typičtěji však nějaký polymer schopný disociace, tzv. polyelektrolyt, např. polystyrensulfonová kyselina nebo proteiny, které nesou karboxylové a aminové skupiny.

Jako příklad uvažujme roztok NaX, kde anion X^- neprochází membránou, a NaCl. Oba malé ionty, Na^+ a Cl^- , membránou procházejí, a proto se (po nějaké době) vytvoří rovnováha, kterou nejúsporněji zapíšeme pomocí elektrochemických potenciálů, např.

vlevo	:	vpravo
NaX	:	NaCl
NaCl	:	

$$\tilde{\mu}_{Na^+}^{vpravo} = \mu_{Na^+}^e + RT \ln a_{Na^+}^{vpravo} + z_{Na^+} F \phi$$

Spočtu rozdíl elektrochemických potenciálů (předpokládám aproximaci nekonečného zředění, tj. jednotkové aktivitní koeficienty, $a_i = c_i/c^{st}$)

$$\tilde{\mu}_{Na^+}^{vpravo} - \tilde{\mu}_{Na^+}^{vlevo} = RT \ln \frac{c_{Na^+}^{vpravo}}{c_{Na^+}^{vlevo}} + F \Delta \phi \stackrel{\text{rovnovha}}{=} 0 \quad (8.3)$$

$$\tilde{\mu}_{Cl^-}^{vpravo} - \tilde{\mu}_{Cl^-}^{vlevo} = RT \ln \frac{c_{Cl^-}^{vpravo}}{c_{Cl^-}^{vlevo}} - F \Delta \phi \stackrel{\text{rovnovha}}{=} 0 \quad (8.4)$$

kde $\Delta \phi = \phi^{vpravo} - \phi^{vlevo}$. Rovnice sečtu a po jednoduché úpravě dostanu

$$c_{Na^+}^{vlevo} c_{Cl^-}^{vlevo} = c_{Na^+}^{vpravo} c_{Cl^-}^{vpravo} \quad (8.5)$$

Pro úplnost dodejme vzorec pro obecnou sůl $K_{\nu_K} A_{\nu_A}$ s polyelektrolytem KX:

$$(c_K^{vlevo})^{\nu_K} (c_A^{vlevo})^{\nu_A} = (c_K^{vpravo})^{\nu_K} (c_A^{vpravo})^{\nu_A}$$

Úplné řešení vyžaduje ještě provedení bilance. Pokud známe koncentrace všech iontů, můžeme určit z rov. (8.3) nebo (8.4) i napětí $\Delta \phi$ (Donnanův potenciál). Poznamenejme ještě, že vpravo platí $c_{Na^+}^{vpravo} > c_{Cl^-}^{vpravo}$, protože část sodných iontů přidifundovala zleva (celkem je v systému přebytek sodných iontů). Rozdíl se doplní OH^- , roztok vpravo bude

tedy zásaditý, za běžných koncentrací solí však jen mírně (není tedy nutné vše přepočítat se započtením iontů H^+ a OH^-).

Nicméně pokud nemáme v systému sůl NaCl , bude rozdíl pH významný. Dochází k tzv. membránové hydrolýze. Vysvětlíme si ji pomocí příkladu.

Příklad. Mějme dvě části nádoby oddělené membránou, která nepropouští anionty. V levém oddělení nechť je $n = 0.01$ mol *p*-toluensulfonátu sodného (NaTsO) v $V^{\text{vlevo}} = 100$ mL vody, v pravém je čistá voda ($V^{\text{vpravo}} = 1$ L). Jaké pH je v obou odděleních v rovnováze při 25°C ?

Řešení.

Základem řešení je bilance. Provádíme ji v látkovém množství, protože koncentrace závisí na objemu a obě oddělení mají různý objem.

bilance	začátek		rovnováha	
[mol]	vlevo	vpravo	vlevo	vpravo
TsO^-	n	:	n	:
Na^+	n	:	$n - x$	x
OH^-	:		≈ 0	x
H^+	:		x	≈ 0

Vzhledem k tomu, že část Na^+ oddifundovala doprava (anionty nemůžou), bude roztok vpravo zásaditý a vlevo kyselý. Proto v bilanci zanedbáme množství OH^- vlevo a množství H^+ vpravo.

Stejně jako v případě rov. (8.5) platí

$$c_{\text{Na}^+}^{\text{vlevo}} c_{\text{OH}^-}^{\text{vlevo}} = c_{\text{Na}^+}^{\text{vpravo}} c_{\text{OH}^-}^{\text{vpravo}}$$

Koncentrace získáme z látkového množství v bilanční tabulce po dělení příslušným objemem; za $c_{\text{OH}^-}^{\text{vlevo}}$ (které je malé) dosadíme $K_w/c_{\text{H}^+}^{\text{vlevo}}$:

$$\frac{n - x}{V^{\text{vlevo}}} \cdot \frac{K_w}{x/V^{\text{vlevo}}} = \frac{x}{V^{\text{vpravo}}} \cdot \frac{x}{V^{\text{vpravo}}}$$

Výslednou kubickou rovnici řešíme vhodným softwarem. Pokud si uvědomíme, že $x \ll n$, můžeme napsat

$$x = \sqrt[3]{K_w(n-x)(V^{\text{vpravo}})^2} \stackrel{x \ll n}{\approx} \sqrt[3]{K_w n (V^{\text{vpravo}})^2} = 4.64 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Přesnost je dostatečná; pokud by nebyla, dosadíme x zpět doleva a provedeme další iteraci. Vyjde $\text{pH}^{\text{vlevo}} = 4.3$ a $\text{pH}^{\text{vpravo}} = 8.7$. Můžeme spočítat i napětí:

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{Na}^+}^{\text{vpravo}}}{c_{\text{Na}^+}^{\text{vlevo}}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{x/V^{\text{vpravo}}}{(n-x)/V^{\text{vlevo}}} = 0.256 \text{ V}$$

■

8.3 Nerovnovážné děje

Pokud membránou (tenkou, tlustou, případně fritou) prochází více typů iontů různě rychle, vytvoří se potenciál, který zpětně ovlivňuje rychlosti difuze. K vytvoření potenciálu stačí malé množství iontů, stačí totiž povrchový náboj v okolí membrány, děj je proto rychlý. Děj je však nerovnovážný, protože difuze všech iontů pokračuje; časem by se koncentrace látek vyrovnaly a potenciál by zanikl. Vzhledem k pomalosti difuze v objemové fázi je však tato časová škála mnohem delší.

Příklad. Savčí plazmatická membrána v klidovém stavu má největší propustnost pro draselné ionty. V vnitrobuněčném prostoru je koncentrace K^+ několikrát vyšší než v okolí buňky (např. v krvi). Jaký je potenciál má vnitřek buňky?

Řešení. Draselné ionty budou difundovat ven, čímž uvnitř buňky vznikne záporný náboj. Vnitřek buňky je proto nabitý záporně (v klidu okolo -60 mV).

■

8.3.1 Tenká membrána – Goldmanova rovnice (jen KOL)

Veškerá nervová činnost včetně myšlení je založena na změnách elektrického napětí způsobeném aktivním i pasivním tokem různých iontů přes buněčnou membránu. Tato membrána je tenká jen několik nm. Póry (kanály), kterými procházejí ionty, jsou (ve srovnání s tloušťkou membrány) daleko od sebe. Ionty procházející membránou se tedy navzájem neovlivňují. Je-li na homogenní membráně elektrické napětí, lze předpokládat, že vektor intenzity elektrického pole (tj. minus gradient potenciálu) je konstantní, tj. elektrické pole je homogenní s intenzitou $\mathcal{E} = -d\phi/dx$. Jinak řečeno, vzhledem k malé koncentraci iontů v membráně ($\rho \approx 0$) vyplývá z Poissonovy rovnice $\nabla^2\phi = d^2\phi/dx^2 = -\rho/\varepsilon \approx 0$, že ϕ je lineární funkcí vzdálenosti, protože druhá derivace potenciálu je malá a nestihne se v malé tloušťce membrány projevit. Nebo ještě jinak: Debyeova stínící délka v materiálu membrány je mnohem větší než je tloušťka membrány L .

Budeme předpokládat, že koncentrace iontů i v roztoku jsou vlevo c_i^{vlevo} a vpravo c_i^{vpravo} . Vlevo i vpravo od membrány musí platit podmínka elektroneutality

$$\sum_i z_i c_i^{\text{vlevo}} = \sum_i z_i c_i^{\text{vpravo}} = 0$$

Propustnost membrány pro různé typy iontů je různá. Propustnost membrány pro ion i je definována vztahem

$$P_i = \frac{D_i K_{Ni}}{L}$$

kde D_i je difuzivita v materiálu membrány (u frity je rovna difuzivitě v roztoku násobené geometrickým faktorem pórů) a $K_{Ni} = c_i^{\text{v membráně}}/c_i^{\text{v roztoku}}$ je to, co znáte pod jménem Nernstův rozdělovací koeficient, i když v kontextu membrán se nazývá sorpční koeficient; pro sorpci z kapalného prostředí je bezrozměrný. Rozměr propustnosti je m s^{-1} a význam je množství látky prošlé jednotkovou plochou membrány za jednotku času při jednotkovém rozdílu koncentrací na obou stranách membrány, $(\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1})/(\text{mol m}^{-3} \text{m}^{-1}) = \text{m s}^{-1}$.

Pro univalentní ionty platí úměry:

$$P_i \propto D_i \propto u_i \propto \lambda_i^\infty$$

kde $u_i = D_i|z_i|F/RT$ je pohyblivost iontu a $\lambda_i^\infty = |z_i|Fu_i$ jeho limitní molární vodivost. Uvidíme, že membránový potenciál je závislý pouze na vzájemném poměru propustností.

Protože elektrický potenciál v tenké membráně známe (je lineární funkcí vzdálenosti), řešíme rovnici pro závislost koncentrace daného iontu v daném místě membrány na základě podmínky, že tok iontu je v ustáleném stavu v každém místě membrány stejný. Dále se omezíme jen na jednomocné ionty. Po matematickém zpracování, které jsme odsunuli do Dodatku A.4, dostaneme **Goldmanovu rovnici**

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{\text{vpravo}} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{\text{vlevo}}}{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{\text{vlevo}} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{\text{vpravo}}} \quad (8.6)$$

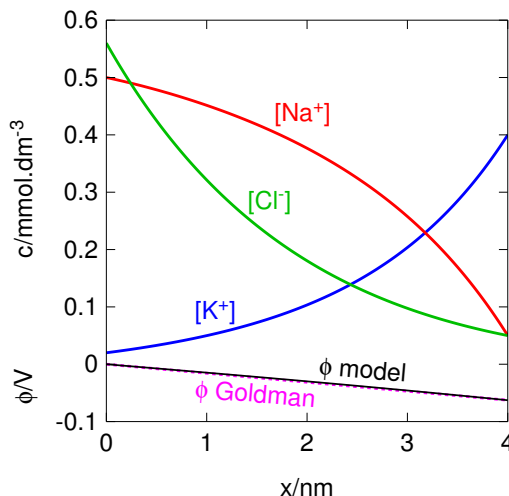
kde $P_i \propto D_i$ jsou propustnosti membrány vyjádřené libovolným způsobem (záleží jen na jejich poměrech). Zopakujme si ještě předpoklady, za kterých byla Goldmanova rovnice odvozena

- Materiál membrány je dielektrické kontinuum.
- Membrána je tenká a koncentrace iontů v ní tak malá, že elektrické pole v membráně můžeme považovat za konstantní.
- Ionty jsou jednomocné.

Uvažujme nyní, že membránou prochází jen jeden jednomocný ion, např. H^+ jako v odd. 8.2.1. Po dosazení do rov. (8.6) dostaneme

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{P_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}^{\text{vpravo}}}{P_{\text{H}^+} c_{\text{H}^+}^{\text{vlevo}}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{H}^+}^{\text{vpravo}}}{c_{\text{H}^+}^{\text{vlevo}}}$$

Výsledek je stejný jako (8.2). V tomto případě je děj rovnovážný – ionty stejného druhu difundují v rovnováze oběma směry stejnou rychlostí, takže se koncentrace v čase nemění.



Obrázek 8.1: Průběh potenciálu (spodní graf) a koncentrací iontů v závislosti na poloze v membráně (horní grafy) pro realistický model savčí plazmatické membrány ($L = 4$ nm a $\varepsilon_r = 4$) a reálné hodnoty koncentrací a permeabilit, model založený na numerickém řešení Poissonovy–Boltzmannovy rovnice. Goldmanova rovnice předpokládá lineární průběh potenciálu v membráně (ružová čárkovaná čára), od numerického řešení se prakticky neliší

Příklad. Vypočtete klidový potenciál membrány z následujících dat. Typické hodnoty relativní permeability hlavních iontů skrz savčí plazmatickou membránu jsou:

$$P(K^+) = 1, \quad P(Na^+) = 0.04, \quad P(Cl^-) = 0.45$$

Koncentrace uvnitř buňky jsou (v mmol dm^{-3}):

$$[K^+]^{\text{vpravo}} = 400, \quad [Na^+]^{\text{vpravo}} = 50, \quad [Cl^-]^{\text{vpravo}} = 50$$

a koncentrace v mimobuněčném prostoru jsou (v mmol dm^{-3}):

$$[K^+]^{\text{vlevo}} = 20, \quad [Na^+]^{\text{vlevo}} = 500, \quad [Cl^-]^{\text{vlevo}} = 560$$

V prostředí jsou i jiné ionty (fosfáty, karbonáty, funkční skupiny proteinů), které zajišťují nábojovou neutralitu. Ty však nedifundují ($P_i = 0$).

Řešení. Klidový potenciál membrány je podle Goldmanovy rovnice

$$\Delta\phi = -\frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 310 \text{ K}}{96485 \text{ C mol}^{-1}} \times \ln \frac{1 \times 400 + 0.04 \times 50 + 0.45 \times 560}{1 \times 20 + 0.04 \times 500 + 0.45 \times 50} = -0.063 \text{ V} \quad (8.7)$$

Potenciál vnitřku buňky je záporný. Největší vliv na to má draslík, který difunduje ven z buňky, a proto se vnitřek nabije záporně. ■

8.3.2 Tlustá membrána

Druhý snadno řešitelný příklad představuje fritra (porézní přepážka), případně dostatečně tlustá a homogenní membrána za předpokladu, že v systému máme jen jeden druh kationtů a jeden aniontů. Potom jsou totiž v profilu membrány gradienty koncentrace konstantní. Vyplývá to z Poissonovy rovnice $d^2\phi/dx^2 = -\sum_i z_i F c_i / \varepsilon$ a z podmínky elektroneutality, která musí platit v objemové fázi membrány. Funkce $\phi(x)$ na dlouhém intervalu $x \in [0, L]$ má totiž i malou druhou derivaci, a proto je v každém bodě membrány roztok elektricky neutrální. A protože máme ionty jen dva, jsou si koncentrace obou iontů úměrné (stejně pro pár jednomocných iontů, $\sum_i z_i c_i = c_{\oplus} - c_{\ominus} \approx 0$). Typickou vzdálenost, kde dochází k podstatnému zakřivení funkce $\phi(x)$, totiž udává Debyeova stínící délka λ (v materiálu membrány, závisí tedy i na sorpci iontů membránou resp. na porozitě průlinčité přepážky). Podmínka znamená, že membrána je mnohem tlustší než λ .

Řešení je založeno na tom, že ze známého průběhu koncentrace dostaneme z toku (který je roven gradientu elektrochemického potenciálu) a podmínky elektroneutality potenciál. Úplné odvození opět odkládáme do Dodatku A.5.

Výsledek se pohodlně zapisuje pomocí převodových čísel, viz odd. 5.2.3:

$$\Delta\phi = (t_{\ominus} - t_{\oplus}) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} \quad (8.8)$$

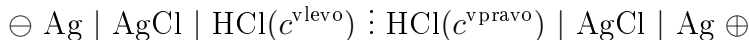
kde

$$t_{\ominus} = \frac{D_{\ominus}}{D_{\ominus} + D_{\oplus}} = \frac{\lambda_{\ominus}^{\infty}}{\lambda_{\ominus}^{\infty} + \lambda_{\oplus}^{\infty}}, \quad t_{\oplus} = \frac{D_{\oplus}}{D_{\ominus} + D_{\oplus}} = \frac{\lambda_{\oplus}^{\infty}}{\lambda_{\ominus}^{\infty} + \lambda_{\oplus}^{\infty}}$$

Vzoreček jde zobecnit na jednu sůl $K_{\nu_{\oplus}}A_{\nu_{\ominus}}$:

$$\Delta\phi = \left(\frac{t_{\ominus}}{|z_{\ominus}|} - \frac{t_{\oplus}}{z_{\oplus}} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} \quad (8.9)$$

Příkladem difuzního potenciálu je tzv. kapalinový (též Donnanův) potenciál na průlinčité přepážce (diafragmě) u galvanického článku s odděleným katodovým a anodovým prostorem. Pro konkrétnost si představte koncentrační článek

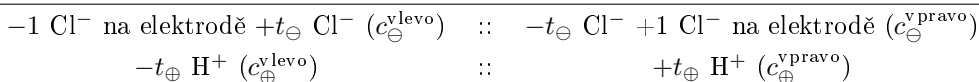


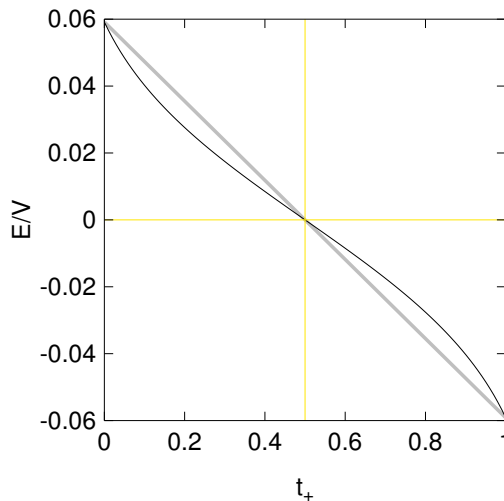
jehož napětí je (v aproximaci nekonečného ředění, $\gamma_i = 1$)

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} + \Delta\phi = -2t_{\oplus} \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} \quad (8.10)$$

kde první část je Nernstova rovnice a za $\Delta\phi$ jsme dosadili z rovnice (8.8). Přítomnost kapalinového rozhraní (ang. *liquid junction*) tedy mění naměřené napětí. Pokud jsou oba ionty stejně rychlé, $t_{\oplus} = t_{\ominus} = 1/2$, dostaneme to samé, co z Nernstovy rovnice. Bude-li $c^{\text{vpravo}} < c^{\text{vlevo}}$, bude podle Nernstovy rovnice (bez kapalinového rozhraní) napětí článku kladné. Pokud ale $t_{\ominus} = 1$, pak procházející anionty Cl^-) prodifundují zleva z místa vyšší koncentrace doprava do místa nižší koncentrace a přesně vykompenzují Nernstovo napětí. Napětí bude nula ve shodě s rov. (8.10), kde $t_{\oplus} = 1 - t_{\ominus} = 0$ (H^+ neprocházejí).

Poznámka. Za předpokladů rozebraných v Dodatku A.5 můžeme vzorec (8.10) odvodit následovně. Napíšeme se, kolik kterých iontů přibude či ubude vlevo a vpravo, projde-li článkem zleva doprava 1 mol kladných nábojů:





Obrázek 8.2: Porovnání membránového potenciálu pro tenkou a tlustou membránu pro 1:1 elektrolyt s poměrem koncentrací $c^{\text{vpravo}} : c^{\text{vlevo}} = 10$ v závislosti na převodovém čísle kationtu $t_{\oplus} = D_{\oplus}/(D_{\oplus} + D_{\ominus})$. — tlustá membrána ($L \gg \lambda$), — tenká membrána ($L \ll \lambda$)

Změna Gibbsovy energie je (zanedbáme-li ztrátu způsobenou nerovnovážností děje)

$$\Delta G_{\text{m}} = (1 - t_{\ominus})RT \ln \frac{c_{\ominus}^{\text{vpravo}}}{c_{\ominus}^{\text{vlevo}}} + t_{\oplus}RT \ln \frac{c_{\oplus}^{\text{vpravo}}}{c_{\oplus}^{\text{vlevo}}}$$

což se má rovnat elektrické práci $-zF\Delta\phi$. Po dosazení za $1 - t_{\ominus} = t_{\oplus}$ dostaneme rov. (8.10).]

Difuzní potenciál nám vadí při potenciometrických měřeních. Proto se pro vodivé propojení dvou roztoků používají solné můstky obsahující roztoky solí splňující podmínku $\frac{t_{\ominus}}{|z_{\ominus}|} - \frac{t_{\oplus}}{z_{\oplus}} = 0$ (rov. (8.9)), a proto $\Delta\phi = 0$. Příkladem je roztok KCl ($t_{\oplus} = 0.49$, $t_{\ominus} = 0.51$).

Pamatujte

Má-li membrána ponořená v iontovém roztoku různé propustnosti pro různé ionty, vznikne membránový potenciál. Jeho znaménko určíme podle směru pohybu (koncentračního gradientu) nejpohyblivějších iontů v materiálu membrány.

Přesná hodnota membránového potenciálu závisí na koncentracích iontů, propustnosti membrány i na její tloušťce.

- Biologická membrána je tak tenká, že elektrické pole v ní je homogenní. Pro univalentní ionty dostaneme Goldmanovu rovnici, (8.6).
- Naopak gradient koncentrace v roztoku jedné soli je konstantní v tlusté membráně (fritě), výsledný vzorec (8.8) pro kapalinový potenciál se proto liší.

V obou případech je (pro univalentní elektrolyt) membránový potenciál nulový, pokud jsou propustnosti membrány pro oba ionty (difuzivity iontů v materiálu membrány) stejné.

Kapitola 9

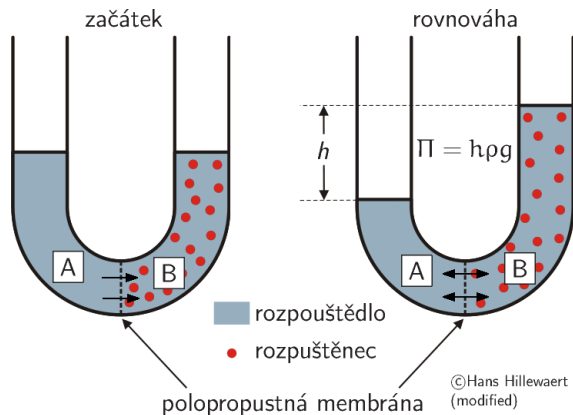
Koligativní vlastnosti

Koligativní vlastnosti jsou vlastnosti, které závisí pouze na počtu částic (látkovém množství) určitých molekul. Jednou takovou vlastnost již znáte, je to tlak ideálního plynu za konstantního objemu a teploty, $p = \sum n_i RT/V$ (příp. objem za konstantního tlaku a teploty). Tento tlak je úměrný souhrnnému látkovému množství, $n = \sum n_i$. Uvidíme, že obdobná rovnice platí pro osmotický tlak. Dalšími koligativními vlastnostmi jsou snížení tlaku par rozpouštědla nad roztokem a snížení bodu tání v roztoku (např. ledu ve slané vodě). Z hlediska chemicky nejdůležitějšího potenciálu, Gibbsovy energie, jsou tyto vlastnosti spojeny se členem $-TS_{\text{mix}}$, kde S_{mix} je ideální směšovací entropie.

9.1 Osmotický tlak

Nechť polopropustná membrána propouští pouze molekuly rozpouštědla a nepropouští rozpuštěné látky. Pokud koncentrace rozpuštěnce na obou stranách membrány jsou různé, jsou různé i koncentrace rozpouštědla. Chemický potenciál rozpouštědla (1) je proto na obou stranách (v obou odděleních) různý, a proto je různá i jeho schopnost konat práci (exergie), viz odd. 2.4. Důsledkem je snaha rozpouštědla pohybovat se z místa s vyšším chemickým potenciálem na místo s nižším potenciálem. Pokud tomu zabráníme, je důsledkem této snahy vznik přetlaku, viz obr. 9.1. V rovnováze je snaha rozpouštědla projít membránou právě vykompenzovaná jistým přetlakem, kterému se říká **osmotický tlak**.

Ovoďme si velikost osmotického tlaku za teploty T . Chemický potenciál čistého



Obrázek 9.1: Schematické znázornění osmózy. Na obr. vpravo je osmotický tlak je v rovnováze kompenzován hydrostatickým tlakem

rozpouštědla (1) označíme $\mu_1^\bullet$. Tento potenciál je obecně funkcí tlaku. V rovnováze se chemický potenciál čistého rozpouštědla v části A musí rovnat chemickému potenciálu „zředěného rozpouštědla“ (molární zlomek x_{1B}) v části B,

$$\mu_1^\bullet(p_A) \stackrel{!}{=} \mu_{1B}(p_B, x_{1B})$$

Budeme předpokládat, že roztok je ideální. To je dobrá aproximace pro zředěné roztoky, kdy x_{1B} je blízké jedničce. Proto rozvineme

$$\mu_{1B}(p_B, x_{1B}) = \mu_1^\bullet(p_B) + RT \ln x_{1B} = \mu_1^\bullet(p_B) + RT \ln(1 - x_{2B}) \approx \mu_1^\bullet(p_B) + RT x_{2B} \quad (9.1)$$

kde při poslední úpravě jsme použili Taylorův rozvoj $\ln(1 + x) \approx 1 + x$. Pro Gibbsovu energii za konstantní teploty platí

$$dG = Vdp \quad [T]$$

a proto pro chemický potenciál čisté látky (molární Gibbsovu energii) platí v případě tak malého rozdílu tlaků, aby se hustota kapaliny znatelně nezměnila,

$$\mu_1^\bullet(p_B) = \mu_1^\bullet(p_A) + V_{1m}(p_B - p_A)$$

Rozdíl $p_B - p_A$ je hledaný osmotický tlak, označíme ho Π . Po porovnání rovnic dostaneme

$$\Pi = \frac{x_{2B}RT}{V_{1m}} = \frac{n_2RT}{nV_{1m}} \approx \frac{n_2}{V}RT = c_2RT \quad (9.2)$$

kde c_2 je koncentrace rozpuštěné látky, resp. všech rozpuštěných látek, které neprocházejí membránou, a předpokládáme, že po přidání rozpuštěnce se objem nezmění, $V \approx nV_{1m}$. Rovnice $\Pi = c_2RT$ se nazývá van 't Hoffova (případně i Morseova) a je formálně stejná jako stavová rovnice ideálního plynu, $p = nRT/V = cRT$. Dále si musíme uvědomit, že c_2 je součet koncentrací všech látek (molekul) neprocházejících membránou *včetně případné disociace*, protože osmotický tlak je koligativní vlastnost. Proto se někdy zapisuje tato rovnice ve tvaru

$$\Pi = ic_2RT \quad (9.3)$$

kde c_2 je koncentrace původní látky a i je **van 't Hoffův faktor**, tj. průměrný počet molekul, na který se látka rozpadne (a které neprocházejí membránou), např.

$$\begin{aligned} i(\text{glukosa}) &= 1 \\ i(\text{NaCl}) &= 2 \\ i(\text{CH}_3\text{COOH}) &= 1 + \alpha \end{aligned}$$

kde α je stupeň disociace.

Poznámka. Pro snazší aplikace např. ve fyziologii a lékařství se zavádí **osmolarita**, což je látkové množství částic (neprocházejících membránou) v jednotce objemu, případně **osmolalita**, což je látkové množství takových částic na jednotkovou hmotnost rozpouštědla. Např. osmolalita roztoku, který obsahuje 0.15 mol NaCl v 1 kg vody, je 0.3 mol kg⁻¹, což se

někdy zapisuje jako $0.3 \text{ osmol kg}^{-1}$. Protože hustota zředěných roztoků je přibližně 1 kg L^{-1} , je osmolalita tohoto roztoku 0.3 osmol L^{-1} , což se někdy zapisuje jako 0.3 Osm (podobně jako koncentrace se zapisuje 0.15 M). └

Protože nic není ideální, není přesná ani rov. (9.2). Několik prvních členů rozvoje v koncentraci je

$$\Pi = c_2 RT(1 + Bc_2 + \delta c_2^{3/2} + Cc_2^2 + \dots)$$

kde B je druhý osmotický viriálový koeficient. Ten odpovídá interakci dvojic rozpuštěnců. Pro koloidní částice za běžných podmínek je kladný a je roven vyloučenému objemu, tj. objemu, který je kolem jedné částice nedostupný pro druhou částici (MIKRO: viz též odd. 16.5.1). Přitažlivé síly ho zmenšují; pokud převládnou, může být i $B < 0$. Člen s C (třetí osmotický viriálový koeficient) obdobně odpovídá trojicím. Členy s půlenými exponenty jsou nenulové jen pro nabitě částice a mají původ v Debyeově–Hückelově teorii.

Poznámka. Pokusme se odvodit člen s B podobně, jako to učinil van der Waals. Uvažujme, že platí modifikovaná rovnice $\Pi = n_2 RT/V'$, kde V' není celý objem, ale jen jeho část neobsazená ostatními částicemi. Je-li B vyloučený objem v molárních jednotkách $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$, pak součin $n_2 B = V c_2 B$ je objem částic v objemu roztoku V , tedy můžeme napsat $V' = V - V c_2 B$. Pak

$$\Pi = \frac{n_2 RT}{V - V c_2 B} = \frac{c_2 RT}{1 - c_2 B} \approx c_2 RT(1 + Bc_2)$$

kde jsme použili $1/(1 - x) \approx 1 + x$ pro $x = Bc_2 \ll 1$. └

Osmóza má velký význam v živé přírodě, neboť na ní závisí hospodaření organismů s vodou. Fyziologicky se tato vlastnost uplatňuje především při filtraci a resorpci vody **v ledvinách**, což je několikastupňový proces. Základní stavební a funkční jednotka ledvin je nefron. V jeho první části (v glomerulu) se pouze odfiltrují vysokomolekulární látky. Jejich koncentrace v krevní plazmě je asi 3 mmol/L , osmotický tlak je tedy asi 8 kPa , takže k odfiltrování (reverzní osmózou) stačí krevní tlak v průměru cca $100 \text{ mm Hg} \approx 13 \text{ kPa}$. Objem tohoto ultrafiltrátu (primární moče) vytvořený za den je několiknásobkem

objemu vody v těle. Z ultrafiltrátu se v kanálcích nefronu (v tubulech) v několikastupňovém procesu, jehož některé části jsou hormonálně řízené, resorbují zpět ionty i voda. Resorpce iontů je aktivní za pomoci několika typů membránových transportních proteinů (jinak je tato membrána už pro ionty nepropustná). Voda zbavená iontů se pak resorbuje na principu osmotického tlaku. V části ledvin je osmotický tlak pro rychlejší resorpci vody dokonce zvýšen (na hypertonický roztok) pomocí močoviny.

Napíchneme-li se v rybníce na rybářský háček, čeká naše červené krvinky smutný osud zvaný hemolýza – rybníční voda má méně rozpuštěných látek a proto menší osmotický tlak (je **hypotonická**), krvinky tedy budou nasávat vodu jako rozinka v rumu, až prasknou. Naopak kousne-li nás žralok v moři, budou se naše červené krvinky smršťovat, protože **hypertonická** mořská voda s vysokou koncentrací solí z nich bude vysávat vodu. Fyziologická osmolalita (**izotonický roztok**) je 0.29 osmol/kg. V plazmě jsou za ní zodpovědné z 96 % ionty, ze 3 % nízkomolekulární neutrální molekuly (močovina a glukosa) a z 1 % makromolekuly.

Osmóza je (spolu s kapilární elevací) hlavní příčinou **příjmu vody rostlinami**. Míza je sladká (vzpomeňte si na javorový sirup připravovaný zahuštěním mízy javoru), zatímco půdní vláhla má méně rozpuštěných látek, v kořenech proto vzniká osmotický tlak postahující k transportu vody až do desítek metrů výšky.

Dialýza je proces, kdy je roztok vysokomolekulárních i nízkomolekulárních látek, např. krev pacientů se selháním ledvin, přes membránu promýván vhodným izotonickým roztokem. Membránou mohou procházet pouze nízkomolekulární látky, např. močovina, která se tak z krve odstraní.

Osmóza je také levná laboratorní technika pro **stanovení molární hmotnosti**.

Reverzní osmóza je opačný proces, kdy aplikací tlaku prochází membránou proti koncentračnímu gradientu rozpouštědlo. Reverzní osmóza se používá ke zbavení vody rozpuštěných látek (výroba pitné vody z mořské či znečištěné, deionizovaná voda aj.).

Příklad. Vypočítejte minimální tlak potřebný k odsolení mořské vody za teploty 300 K reverzní osmózou a minimální energii potřebnou k výrobě 1 m³ sladké vody. Osmolarita mořské vody je 1.12 osmol dm⁻³.

Řešení.

$$\Pi = cRT = 1120 \text{ mol m}^{-3} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K} = 2.8 \text{ MPa}$$

Práce je součinem tlaku a objemu,

$$W = \Pi V = 2.8 \times 10^6 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3 = 2.8 \text{ MJ} \doteq 0.8 \text{ kWh}$$

Tlak 2.8 MPa je ovšem teoretický minimální tlak, při kterém by výroba sladké vody probíhala nekonečně pomalu. Pro tak koncentrované roztoky navíc není van't Hoffův vzorec příliš přesný. Používají se tlaky 6–8 MPa a spotřeba moderních zařízení je asi 3 kWh m⁻³. ■

Příklad. Osmotický tlak roztoku enzymu ve vodě (25 °C) je

$\frac{c_w}{\text{g dm}^{-3}}$	1	2	3	4	5	6
$\frac{\Pi}{\text{Pa}}$	25	54	83	118	152	191

Vypočítejte molární hmotnost molekuly enzymu.

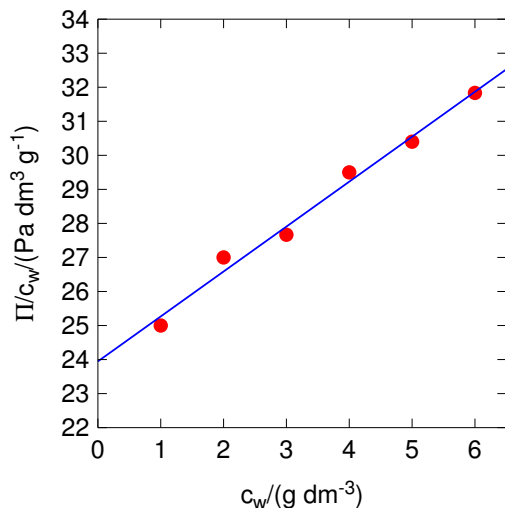
Řešení. Po dosazení $c_2 = c_w/M$ do $\Pi = c_2RT(1 + Bc_2)$ dostaneme:

$$\frac{\Pi}{c_w} = \frac{RT}{M} + \frac{RTB}{M^2}c_w$$

Z grafu odečteme

$$\frac{RT}{M} \doteq 24 \text{ Pa g}^{-1} \text{ dm}^3 = 24 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3$$

$$M = \frac{8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{24 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3} = 103 \text{ kg mol}^{-1} = 103 \text{ kDa}$$





Pokud osmometricky (či jinou koligativní metodou) stanovujeme molární hmotnost molekul ve směsi (např. roztoku polymeru, jehož řetězce jsou různě dlouhé), dostaneme číselně střední molární hmotnost, viz odd. 16.3.1.

$$\overline{M} \equiv M_n = \sum_i x_i M_i$$

kde se sčítá přes všechny složky směsi.

9.2 Snížení tlaku nasycených par nad roztokem

Zopakujme si Raoultův a Daltonův zákon

$$p_i = py_i = x_i p_i^s, \quad p = \sum_i p_i = \sum_i x_i p_i^s$$

kde p_i je parciální tlak látky i , p celkový tlak, x_i molární zlomek v kapalině, y_i molární zlomek v páře a s značí nasycenou páru. Aplikujme tento vztah na binární směs, kde látka 1 je (těkavé) rozpouštědlo, ve kterém máme rozpuštěno málo ($x_2 \approx 0$) netěkavé látky 2. Pak máme pro $i = 1$

$$p_1 = x_1 p_1^s = p_1^s - x_2 p_1^s$$

neboli rozdíl tlaků mezi čistým rozpouštědlem a roztokem je

$$\Delta p = p_1 - p_1^s = -x_2 p_1^s = -p_1^s \frac{n_2}{n_1 + n_2} \stackrel{n_2 \ll n_1}{\approx} -p_1^s \frac{n_2}{n_1} = -p_1^s \frac{n_2}{m_1/M_1} = -p_1^s \underline{m}_2 M_1 \quad (9.4)$$

kde $\underline{m}_2$ je molalita roztoku. **Tlak nasycených par na roztokem je za stejné teploty nižší než nad čistým rozpouštědlem.**

Jednodušší je měřit teplotu varu za atmosférického tlaku než tlak nasycených par za dané teploty. Této technice se říká **ebulioskopie**. Zvýšme tedy teplotu roztoku tak, aby zvýšení teploty varu (podle Clausiovy–Clapeyronovy rovnice) kompenzovalo snížení tlaku nasycených par způsobené rozpuštěncem. V Clausiově–Clapeyronově rovnici

$$\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{podél rovnováhy kapalina-pára}} = \frac{\Delta_{\text{vyp}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

zaměníme diferenciály konečnými (ale malými) diferenciemi

$$\frac{1}{p} \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{vyp}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

a dosadíme za Δp minus hodnotu z rov. (9.4) (protože tlak zvyšujeme, abychom dostali stejný tlak nasycených par). Z toho plyne

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p_1^s} \frac{RT_{\text{var},1}^2}{\Delta_{\text{vyp}} H_{1,\text{m}}} = K_{\text{E}} \underline{m}_2 \quad (9.5)$$

kde

$$K_{\text{E}} = \frac{RT_{\text{var},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{vyp}} H_{1,\text{m}}}$$

se nazývá ebulioskopická konstanta. **Teplota varu roztoku je vyšší než čistého rozpouštědla za stejného tlaku.** Vzorec lze ekvivalentně napsat jako

$$\Delta T = K_{\text{E}} i \underline{m}_2$$

kde $\underline{m}_2$ je molalita původní látky a i je její van 't Hoffův faktor.

Příklad. Při jaké teplotě vře za normálního tlaku přesolená polévka s 1 hm.% NaCl? Ebulioskopická konstanta vody je $K_{\text{E}}(\text{voda}) = 0.513 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Řešení. Uvažujme 100 g roztoku. To je 1 g soli neboli 0.017 mol soli v 0.099 kg vody, a proto $\underline{m}_{\text{NaCl}} = 0.017 \text{ mol}/0.099 \text{ kg} = 0.17 \text{ mol kg}^{-1}$. Van 't Hoffův faktor je $i = 2$, protože $\text{NaCl} =$ dva ionty. Pak $\Delta T = 2 \times 0.17 \text{ mol kg}^{-1} \times 0.513 \text{ K kg mol}^{-1} \doteq 0.18 \text{ K}$. Teplota varu vzroste na 100.18°C . ■

Moderní aplikací těchto jevů je tzv. **osmometrie tlaku par** (*vapor pressure osmometry*). V termostatované komoře naplněné nasycenými parami rozpouštědla jsou dva termistory (polovodičové senzory teploty). Na jeden termistor se kápne čisté rozpouštědlo, na druhý roztok. Rozpouštědlo se odpařuje z kapky čistého rozpouštědla (ta se ochlazuje) a kondenzuje na roztoku (ten se ohřívá). Z rozdílu teplot zpracovaného softwarem lze vypočítat molární koncentraci roztoku a (známe-li hmotnostní koncentraci) molární hmotnost.

9.3 Kryoskopie

Předpokládejme, že jistá látka se alespoň omezeně rozpouští v rozpouštědle, ale v pevné fázi netvoří s rozpouštědlem tuhý roztok. Takový roztok bude tuhnout (tj. při ochlazování z něj vypadnou krystaly rozpouštědla) za nižší teploty. Spočtěme si tento pokles.

Uvažujme nejprve čisté rozpouštědlo, $x_1 = 1$. Za teploty tání platí

$$\mu_1^{\bullet(s)}(T_{\text{tání}}) = \mu_1^{\bullet(l)}(T_{\text{tání}}) \quad (9.6)$$

kde $\bullet$ značí, že látky jsou ve svých standardních stavech „čistá látka za teploty a tlaku systému“. Po „zředění rozpouštědla“ rozpuštěním látky 2 musíme změnit teplotu, aby došlo k rovnosti chemických potenciálů,

$$\mu_1^{\bullet(s)}(T_{\text{tání}} + \Delta T) = \mu_1^{\bullet(l)}(T_{\text{tání}} + \Delta T, x_1)$$

Nyní rozvineme pravou stranu podle $x_2 = 1 - x_1$ stejně jako v (9.1). Pro rozvoj podle ΔT použijeme obecný vztah $dG = -SdT$, který platí za konstantního tlaku (ten máme),

přibližně tedy $G(T + \Delta T) \approx G(T) - S\Delta T$ a stejně pro chemické potenciály čistých látek, které jsou molární Gibbsovou energií:

$$\begin{aligned}\mu_1^{\bullet(s)}(T_{\text{tání}} + \Delta T) &= \mu_1^{\bullet(l)}(T_{\text{tání}} + \Delta T) + RT \ln x_1 \\ \mu_1^{\bullet(s)}(T_{\text{tání}}) - S_{\text{m1}}^{\bullet(s)}\Delta T &= \mu_1^{\bullet(l)}(T_{\text{tání}}) - S_{\text{m1}}^{\bullet(l)}\Delta T + RT \ln(1 - x_2)\end{aligned}$$

Po převedení obou entropií doleva a použití rov. (9.6)

$$\Delta T(S_{\text{m1}}^{\bullet(l)} - S_{\text{m1}}^{\bullet(s)}) = \Delta T\Delta_{\text{tání}}S_{\text{m}} = \Delta T\frac{\Delta_{\text{tání}}H_{\text{m}}^{\bullet}}{T} = -RTx_2 = RTM_1\bar{m}_2$$

Změna teploty je

$$\Delta T = -K_{\text{K}}\bar{m}_2 \quad K_{\text{K}} = \frac{M_1RT_{\text{tání}}^2}{\Delta_{\text{tání}}H_{\text{m}}^{\bullet}}$$

kde K_{K} je kryoskopická konstanta rozpouštědla. Obdobně lze alternativně odvodit i rov. (9.5).

Krystaly zmrzlého rozpouštědla vypadávají z roztoku za nižší teploty než je bod tání čistého rozpouštědla.

Příklad. Kdy začne mrznout pivo? $K_{\text{K},\text{voda}} = 1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$, hustota ethanolu je 0.8 g cm^{-3} .

Řešení. Běžné pivo má 4–5 obj.% alkoholu a další rozpuštěné látky, které zanedbáme. Uvažujme 4.5 obj.%. Ve 100 ml piva je 95.5 g vody a 4.5 ml alkoholu, to je 3.6 g neboli 0.078 mol alkoholu, molalita je tedy $0.078 \text{ mol}/0.0955 \text{ kg} = 0.82 \text{ mol kg}^{-1}$. Po znásobení kryoskopickou konstantou dostaneme $\Delta T = -1.5 \text{ K}$, tedy stačí 1.5 stupně pod nulou, aby pivo začalo mrznout. ■

Kryoskopie se používá či spíše používala pro stanovení molárních hmotností. Je citlivější než klasická ebullioskopie. Vhodné je rozpouštědlo s velkou kryoskopickou konstantou, např. kafr ($K_{\text{K}} = 40 \text{ K kg mol}^{-1}$, $t_{\text{t}} = 176^\circ\text{C}$ – vzorec vpravo). Pokud máme vhodnou membránu, je však osmometrie citlivější.

Další ilustrací je solení silnic v zimě. Sůl (NaCl , někdy CaCl_2 , příp. i močovina) způsobí, že sníh a led za teploty pod nulou roztají. Čím nižší teplota, tím více soli je potřeba,



což se nelíbí rybám v přilehlém rybníku. NaCl pod eutektickou teplotou $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ je již neúčinný, resp. působí jen jako písek.

Pamatujte

Koligativní vlastnosti jsou jevy, kdy odezva (veličina) je úměrná látkovému množství (počtu molekul). Typickými příklady jsou osmotický tlak (úměrný látkové koncentraci látek neprocházejících membránou, $\Pi = cRT$), zvýšení bodu varu roztoku oproti čistému rozpouštědлу (ebulioskopie) a snížení bodu tání (kryoskopie). V případě vyšších koncentrací však dochází k odchylkám od linearity.

Koligativní vlastnosti se hodí ke stanovení molární hmotnosti látky, v případě směsi tak stanovíme číselně střední molární hmotnost.

Kapitola 10

Fázová rozhraní

Fáze je část objemu systému, ve které se jeho vlastnosti mění spojitě nebo jsou konstantní. Fáze jsou odděleny **fázovým rozhraním**. Např. vhodíme-li do válce s vodou krystal modré skalice, bude se skalice rozpouštět a pomalu difundovat. V systému budou dvě fáze – skalice a roztok, jehož koncentrace vzrůstá od povrchu ke dnu, kde jsou krystaly, a pomalu se mění.

Pokud zanedbáme vliv vnějších sil (např. gravitace) a uvažujeme systém v rovnováze, jsou hodnoty některých veličin stejné ve všech fázích. Jsou to teplota, tlak a chemické potenciály všech složek. Jiné veličiny se mezi fázemi obecně liší, např. hustota nebo koncentrace.

Rozlišujeme pět druhů fázových rozhraní: kapalina/plyn (l/g , např. povrch vody), kapalina/kapalina (l_1/l_2 , např. mezi olejem a vodou), tuhá látka/plyn (s/g), tuhá látka/kapalina (s/l) a tuhá látka/tuhá látka (s_1/s_2). Rozhraní g/l a l_1/l_2 jsou **mobilní**. Fázové rozhraní plyn/plyn neexistuje, protože plyny se vždy mísí.

10.1 Povrchové napětí a mezifázová energie

10.1.1 Fenomenologický popis

Z makroskopického hlediska má každý povrch jistou energii. Tato energie je patrná např. ze snahy malých kapek smrštít se do tvaru koule, tj. tvaru s nejmenším povrchem (a proto

povrchovou energií). Rovněž na drcení krystalu, tj. zvětšení povrchu, potřebujeme energii.

Ve fyzikální chemii musíme přesně definovat podmínky. Povrchová energie je pak definovaná jako práce, W_{surf} , kterou musíme za konstantní teploty a tlaku i za konstantního množství látky vynaložit na zvětšení povrchu vzorku o $\mathcal{A}$, vztažená na tuto plochu a *provedená vratně*,

$$\gamma = \frac{W_{\text{surf}}}{\mathcal{A}} \quad \text{resp. diferenciálně} \quad \gamma = \frac{dW_{\text{surf}}}{d\mathcal{A}}$$

Jistě si pamatujete, že za konstantní teploty a tlaku je reverzibilní práce dodaná do uzavřeného systému uskládána ve formě Gibbsovy energie. Můžeme proto ekvivalentně napsat v diferenciální formě

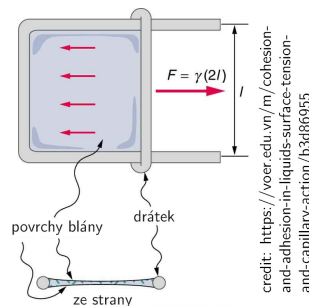
$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial \mathcal{A}} \right)_{T, p, n_i}$$

Je-li jednou z fází plyn, zvláště řídký, mluvíme o povrchové energii druhé (kondenzované) fáze, tj. (l) nebo (s). Obecně mluvíme o mezifázové energii, např. l/s. Mezifázová energie krystalu závisí na směru (krystalové rovině).

U pohyblivých rozhraní je ekvivalentním termínem povrchové napětí (kapaliny u systému g/l) nebo mezifázové napětí (u l/l). Termín napětí je odvozen z povrchových sil, které jsou měřitelné, např. pomocí zařízení na obr. vpravo. V rámečku taháme dvojitou blánu (o délce $2l$) silou F . Pokud posuneme rámeček o jisté dx doprava, zvětšíme povrch o $d\mathcal{A} = dx(2l)$ a musíme vykonat práci $\gamma d\mathcal{A}$. Síla, kterou musíme vynaložit, se rovná $F = \text{práce/posun} = \gamma(2l)$. Povrchové napětí tedy můžeme interpretovat jako sílu působící na jednotku délky linie omezující povrch.

Jednotkou povrchové energie je podle definice J m^{-2} , jednotkou povrchového napětí je N m^{-1} ; obě jednotky jsou si samozřejmě rovny.

Příklad. Jaká energie je minimálně potřeba na rozdrcení krystalu kuchyňské soli (1 cm^3) na prášek o velikosti částic $a = 1 \mu\text{m}$? Povrchová energie (krystalové roviny 100) je 0.334 J m^{-2} .



credit: <https://voet.edu.vn/m/cohesion-and-adhesion-in-liquids-surface-tension-and-capillary-action/b3d86955>

Řešení. Počet krychlíček o straně $1\text{ }\mu\text{m}$ je $N = (1\text{ cm}/1\text{ }\mu\text{m})^3 = 1 \times 10^{12}$, povrch jedné krychličky je $6a^2 = 6 \times 10^{-12}\text{ m}^2$, celkový povrch $\mathcal{A} = N \times 6a^2 = 6\text{ m}^2$ (povrch původní krychle lze zanedbat). Povrchová energie je pak $\gamma\mathcal{A} = 2\text{ J}$. ■

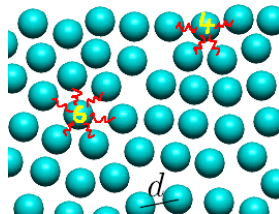
10.1.2 Molekulární popis

Povrchové jevy jsou tím významnější, čím menší jsou rozměry zkoumaných objektů, protože mají relativně (vzhledem k objemu) větší povrch. Zkusme řešit příklad:

Příklad. Kolik % molekul vody je na povrchu kapičky mlhy o průměru 200 nm (hranice viditelnosti optickým mikroskopem)?

Řešení. Tento typ úlohy není možno řešit přesně, protože není přesně definovaný pojem „být na povrchu“. Jde nám však pouze o řádový odhad. Velikost molekuly odhadneme z molárního objemu $V_m = M/\rho = 18\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ dělením Avogadrovou konstantou a provedením třetí odmocniny (na této úrovni aproximace nám nevadí, že tvar molekuly aproximujeme krychlí), tedy $a = (V_m/N_A)^{1/3} \approx 0.31\text{ nm}$. Koule o průměru d má objem $V = \frac{\pi}{6}d^3$ a povrch $\mathcal{A} = \pi d^2$ ¹. Počet molekul v kapičce je V/a^3 a na jejím povrchu $\mathcal{A}/a^2$, poměr je $(\mathcal{A}/a^2)/(V/a^3) = 6a/d \doteq 1\%$. ■

Molekula v kapalině je přitahovaná k ostatním molekulám kohezními silami – proto kapalina drží pohromadě a nerozletí se jako plyn. Podle znaménkové konvence je tato energie záporná. Jak je vidět z obrázku, molekula na povrchu má sousedů méně než molekula v objemové fázi, a proto má vyšší energii. S povrchem je proto spojena vyšší energie. Pokusme se tuto energii odhadnout.



Provedeme pouze řádové odhady. V příkladu jsme spočítali typickou vzdálenost molekul v kapalině, $a = (V_m/N_A)^{1/3}$. Energii sousedících molekul (jedna červená vlnovka na obrázku) označme u ; interakci na větší vzdálenost zanedbáme. Průměrný počet sousedů v objemové fázi (angl. *bulk*) označme N_{bulk} a na povrchu N_{surf} ; platí $N_{\text{surf}} < N_{\text{bulk}}$.

¹Možná jste zvyklí na vzorečky s poloměrem: $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ a $\mathcal{A} = 4\pi r^2$

Jaká energie je potřeba k tomu, abychom molekulu přenesli z kapaliny do vakua? Když takovou molekulu vyjmeme z kapaliny, zpřetrháme N_{bulk} vazeb. Tím by ale vznikla díra; můžeme si představit, že N_{bulk} molekul se spojí a vytvoří $N_{\text{bulk}}/2$ nových vazeb. Nebo lze také říci, že energie u je vlastností páru molekul, a proto musíme dělit dvěma. Ať tak nebo tak, po znásobení Avogadrovou konstantou dostaneme molární výparnou vnitřní energii

$$\Delta_{\text{výp}} U_{\text{m}} = \frac{N_{\text{bulk}} u N_{\text{A}}}{2}$$

Obdobně povrchová energie jedné molekuly je $u_{\text{p}} = (N_{\text{bulk}} - N_{\text{surf}})u/2$. Po dělením plochou připadající na molekulu dostaneme povrchové napětí

$$\gamma = \frac{u_{\text{p}}}{\mathcal{A}} = \frac{(N_{\text{bulk}} - N_{\text{surf}})u}{2\mathcal{A}}$$

Pokud nyní oba vztahy zkombinujeme, dostaneme vyjádření povrchového napětí pomocí výparné vnitřní energie,

$$\gamma \approx \frac{\Delta_{\text{výp}} U_{\text{m}} (N_{\text{bulk}} - N_{\text{surf}})}{V_{\text{m}}^{2/3} N_{\text{A}}^{1/3} N_{\text{bulk}}} \quad (10.1)$$

Úvahami tohoto typu se zabýval J. Stefan (1886). V té době ještě nebyla všeobecně přijata atomová hypotéza, a proto jeho výsledky představovaly nezávislý (byť velmi hrubý) odhad hodnoty velikosti molekul neboli Avogadrový konstanty z ryze makroskopických veličin (povrchové napětí a výparná entalpie).

Příklad. Odhadněte pomocí Stefanova pravidla povrchové napětí vody. Data (při 25 °C): $\Delta_{\text{výp}} H_{\text{m}} = 46.65 \text{ kJ mol}^{-1}$, $V_{\text{m}} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Řešení. Vzhledem k tomu, že jedna molekula vody může vázat vodíkovými vazbami čtyři sousedy, položíme $N_{\text{bulk}} \approx 4$. Dále můžeme přibližně předpokládat, že na povrchu jedna vazba chybí, tedy $N_{\text{surf}} \approx 3$.

$$\gamma \approx \frac{(40650 - 298 \times 8.314) \text{ J mol}^{-1} \times (4 - 3)}{(18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})^{2/3} \times (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})^{1/3} \times 4} = 0.165 \text{ N m}^{-1}$$

Experimentální hodnota je $\gamma = 0.072 \text{ N m}^{-1}$. Shoda není zázračná, ale vzhledem ke spoustě aproximací (molekula má tvar krychle, na povrchu chybí právě jedna vazba, všechny vodíkové vazby jsou stejně silné) vůbec ne špatná.

Za moderní rozšíření Stefanových úvah lze považovat třeba molekulové simulace. Kvalitní modely vody jsou schopny popsat jak výparnou entalpii tak povrchové napětí s přesností několika %.

Poznámka. Obdobným postupem lze vypočítat objemovou i povrchovou energii krystalů; vzhledem k pravidelné struktuře krystalů jsou výsledky mnohem přesnější. V případě iontových krystalů je technickou potíž dlouhý dosah elektrostatických sil (energie dvou iontů ubývá jako r^{-1}), takže musíme sčítat jisté neabsolutně konvergující nekonečné řady. S problémem si poradil r. 1918 Erwin Madelung.

10.1.3 Závislost povrchového napětí na teplotě

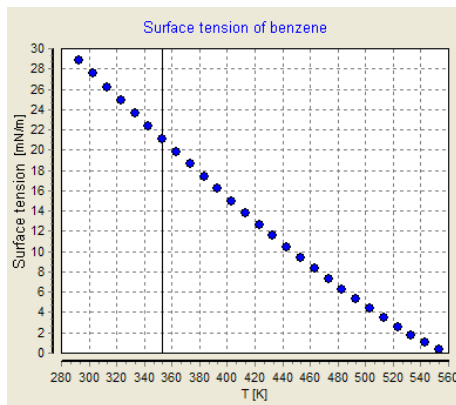
Se vzrůstající teplotou se molekuly od sebe vzdalují, průměrná energie sousedních molekul se zmenšuje, a proto se zmenšuje i povrchové napětí². Pokud se blížíme kritickému bodu, hraje roli také druhá fáze (plyn), jejíž vlastnosti se přibližují kapalině. V kritickém bodě plyn od kapaliny nerozlišíme, a proto je povrchové napětí nulové; nulová je ostatně i výparná entalpie. Přibližně můžeme napsat $\Delta_{\text{výp}} H \propto T_c - T$. Podle (10.1) pak

$$\gamma = \text{const} \cdot \frac{T_c - T}{V_m^{2/3}}$$

což je stejná rovnice, jakou dostal Loránd Eötvös r. 1886 na základě úvah inspirovaných teorémem korespondujících stavů. Ve stylu Antoineovy rovnice pro tlak nasycených par se někdy podle Ramsaye and Shieldse zpřesňuje

$$\gamma = \text{const} \cdot \frac{T_c - \delta - T}{V_m^{2/3}}$$

²Výjimky jsou spíše kuriózní: Fe–P (I) (P je surfaktant), nízkohmotnostní tavený polybutadien



Obrázek 10.1: Povrchové napětí benzenu v závislosti na teplotě (převzato z Wikipedie)

kde pro běžné organické kapaliny $\delta \approx 6$ K.

V blízkosti kritického bodu platí (srov. 17.3.4) $\Delta_{\text{výp}} H \propto (T_c - T)^{1.11}$ a pro povrchové napětí

$$\gamma = \text{const} \cdot (T - T_c)^{11/9}$$

Rozdíl oproti lineární závislosti je patrný z obr. 10.1.

10.2 Projevy povrchového napětí

10.2.1 Laplaceův tlak

Pokud přijmeme představu povrchového napětí jako síly, která působí tečně podél povrchu, je přirozené, že v kapce (která má zakřivený povrch) je tlak větší než v kapalině. Tomuto

tlaku se říká Laplaceův. Pro kapku o poloměru r platí tzv. Youngův–Laplaceův vzorec

$$\Delta p = p_{\text{uvnitř}} - p_{\text{venku}} = \frac{2\gamma}{r} \quad (10.2)$$

Poznámka. Obecně je křivost povrchu dána dvěma hlavními poloměry křivosti, které jsou definovány kolmými oskulačními kružnicemi v daném bodě povrchu. Rozšířený vzorec je pak

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right)$$

Např. pro válec o poloměru r , jehož osa symetrie je rovna ose $\hat{x}$, je $R_x = \infty$, $R_y = r$. └

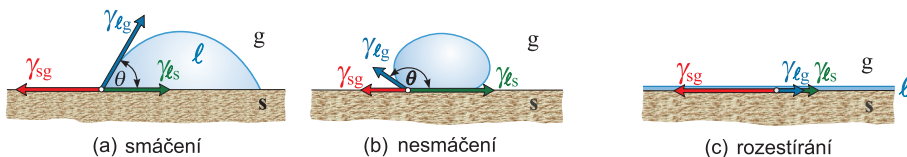
Rovnici (10.2) můžeme odvodit ze závislosti povrchové energie na objemu. Povrch koule je $4\pi r^2$. Práce potřebná ke zvětšení povrchu o $d\mathcal{A}$ je $dW_{\text{surf}} = \gamma d\mathcal{A}$. Jak ale docílíme zvětšení kapky? Např. tak, že do kapky zavedeme další kapalinu (o objemu dV) nanotrubičkou. Přitom ovšem musíme překonávat Laplaceův tlak a vykonat práci, která je rovna $dW_{\text{vol}} = \Delta p dV$. Obě práce se musí rovnat, tedy

$$dW_{\text{vol}} = dW_{\text{surf}} \Rightarrow \Delta p = \frac{\gamma d\mathcal{A}}{dV} = \frac{\gamma d(4\pi r^2)}{d(\frac{4}{3}\pi r^3)} = \frac{\gamma 8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2\gamma}{r}$$

Stejný vzorec dostaneme z úvahy založené na povrchových silách. Obvod koule (délka „rovníku“) je $l = 2\pi r$ a povrchové síly ve směru „poledníků“ jsou velké $F = l\gamma = 2\pi r\gamma$. Tato síla působí na plochu rovnou průřezu koule, který je $\mathcal{A}_{\odot} = \pi r^2$. Tlak je poměrem,

$$\Delta p = \frac{F}{\mathcal{A}_{\odot}} = \frac{2\gamma}{r}$$

Laplaceův tlak v malých kapkách je velký, např. uvnitř kapičky o průměru $3\mu\text{m}$ je přetlak 1 bar, avšak vzhledem k malým rozměrům kapiček nemá makroskopické důsledky.



Obrázek 10.2: Kontaktní úhel a rovnováha povrchových sil (převzato z FCH II)

10.2.2 Youngova rovnice a rozestírání

Uvažujme kapku kapaliny na rovné pevné podložce. Tvar takové kapky je obecně dán minimalizací celkové (potenciální + povrchové) energie. Pokud zanedbáme potenciální energii, resp. budeme si všímat jen malého okolí styku všech tří fází, dojde k rovnováze sil, viz obr. 10.2. Síly odpovídající γ_{sg} a γ_{ls} působí ve směru podložky (kolmo k linii, kde se stýká obvod kapky s podložkou), avšak síla γ_{lg} působí pod určitým úhlem, kterému se říká **kontaktní** nebo též povrchový úhel; průmět do roviny podložky je $\gamma_{lg} \cos \theta$. Platí proto **Youngova rovnice**

$$\gamma_{sg} = \gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (10.3)$$

Pro kapku kapaliny na jiné kapalině (olej na vodě) je Youngova rovnice složitější.

Je-li kontaktní úhel vody na materiálu menší než 90° , říkáme, že povrch je hydrofilní (pro jinou kapalinu obecně lyofilní) nebo že voda smáčí (angl. *wet*) povrch. Čím je kontaktní úhel menší, tím lépe je povrch smáčen. Občas dojde k tomu, že dokonce platí

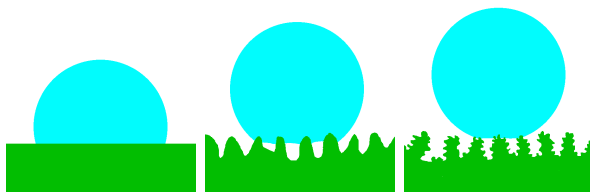
$$\gamma_{sg} > \gamma_{ls} + \gamma_{lg}$$

Úhel θ pak formálně neexistuje, protože by muselo platit $\cos \theta > 1$, v praxi však mluvíme o nulovém kontaktním úhlu. Kapalina se pak **rozestírá** (angl. *spread*) po povrchu, dokud může; tak se obvykle chová voda na kovech či čistém skle. Je-li povrch dost velký, kapalina se rozestře do vrstvy tlusté jen jedna či několik molekul. Stejně funguje rozestírání kapaliny po povrchu jiné kapaliny, viz obr. 10.3.



Obrázek 10.3: Při rozestírání motorového oleje po povrchu mokré silnice vznikají vrstvy, které mohou mít tloušťku řádu mikrometru, což je srovnatelné s vlnovou délkou světla. Protože index lomu závisí na vlnové délce, je na ní závislá i interference. Tyto vrstvičky pak hrají duhovými barvami, což vodní živočichy pramálo těší (obrázek <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/oilfilm.html>)

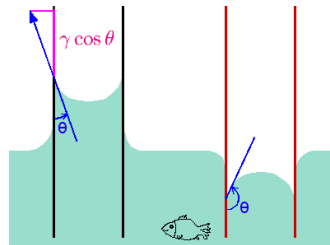
Pokud je $\theta > 90^\circ$, je povrch lyofobní (v případě vody hydrofobní). Např. kontaktní úhel rtuti na skle je 140° . Teflon (Goretex) i voodpudivé látky aplikovatelné např. na sklo mají kontaktní úhel pro vodu cca $\theta = 110^\circ$. Je-li hydrofobní povrch pokrytý drobnými výstupky, takže kapka se dotýká jen těchto výstupků a ne plochy, může efektivní kontaktní úhel dosáhnout až 160° (lotosový list); nejvyšší hydrofobicity se dosáhne při hierarchickém uspořádání, viz obr. 10.4.



Obrázek 10.4: Efekt lotosu. Mikronerovnosti na povrchu materiálu (listu) zvyšují hydrofobicitu, zvláště v případě hierarchického uspořádání (menší nerovnosti na větších)

10.2.3 Kapilární elevace a deprese

V lyofilních kapilárách kapalina stoupá, v lyofobních klesá. Anglicky se těmto jevům souhrnně říká *capillary action*, v češtině se rozlišuje kapilární elevace a deprese. Předpokládejme, že kapilára je natolik úzká, že proti výšce (hloubce) kapaliny v kapiláře můžeme tvar menisku zanedbat. Výpočet provedeme na základě sil. Síla působící na kapalinu po obvodu kruhové kapiláry je rovna $2\pi r \gamma \cos \theta$, po vydělení plochou průřezu kapiláry πr^2 dostaneme tlak $p = 2\gamma \cos \theta / r$. Tento tlak se má rovnat hydrostatickému tlaku $h\rho g$, kde ρ je hustota kapaliny a g tíhové zrychlení. Výška menisku nad hladinou v nádobě je pak



$$h = \frac{2\pi r \gamma \cos \theta}{\pi r^2 \rho g} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r \rho g}$$

Podle znaménka máme buď elevaci ($h > 0$ pro $\theta < 90^\circ$) nebo depresi ($h < 0$ pro $\theta > 90^\circ$).

10.2.4 Příklady

Příklady s povrchovými silami můžeme řešit buď na základě rovnováhy sil nebo minimalizace energie. Pomocí rovnováhy sil jsme již odvodili výraz pro kapilární elevaci a depresi.

Nyní zkusme techniku minimalizace energie.

Příklad. V dávných dobách, když ještě rtuť nebyla jedovatá, jsme rozlili větší množství rtuti na rovnou dokonale nesmáčivou podložku. Jak velká byla tloušťka loužičky? Data: $\gamma = 0.485 \text{ N m}^{-1}$, $\rho = 13.6 \text{ g cm}^{-3}$, $\theta = 180^\circ$.

Řešení. Rozlitá rtuť bude mít tvar nízkého válce; jevy na okraji zanedbáme (rtuť je dost). Nechť poloměr válce je r a výška kaluže h ; objem rtuti je $V = \pi r^2 h$. Povrch válce je $2\pi r^2$ (plášť válce zanedbáváme), povrchová energie je tedy $E_{\text{surf}} = 2\pi r^2 \gamma$. Těžiště kaluže je $h/2$ nad podložkou, potenciální energie kaluže je proto $E_{\text{pot}} = \frac{h}{2} mg$, kde $m = V\rho$ je hmotnost rtuti. Celková (potenciální + povrchová) energie bude v mechanické rovnováze minimální,

$$E_{\text{pot}} + E_{\text{surf}} \stackrel{!}{=} \min$$

Ve výrazech ale máme dvě závislé proměnné, h a r . Protože nás zajímá h , vyjádříme si $\pi r^2 = V/h$ a dosadíme: $E_{\text{surf}} = 2\pi r^2 \gamma = 2\gamma V/h$. Podmínka pro minimum je pak

$$E_{\text{pot}} + E_{\text{surf}} = \frac{hV\rho g}{2} + \frac{2\gamma V}{h} \stackrel{!}{=} \min$$

E_{pot} roste s rostoucím h , E_{surf} naopak klesá, proto minimum existuje. Spočteme ho standardním způsobem tak, že derivaci výrazu položíme rovnu nule. Vyjde

$$h = \sqrt{\frac{4\gamma}{\rho g}} = 3.8 \text{ mm} \quad (10.4)$$

Vidíme, že výraz pro výšku nezávisí na množství rtuti (za předpokladu, že rtuť je dost). Obdobným způsobem lze dostat tloušťku rozlité vrstvy ropy na mořské hladině, bývá okolo jednoho centimetru.



Výše uvedený výsledek lze řádově správně dostat i jen z rozměrů jednotek, viz Dodatek A.9. Výsledek lze interpretovat také tak, že na délkové škále řádově $\sqrt{\gamma/\rho g}$ se tíhové a povrchové síly vyrovnávají; u těles či objemů větší velikosti převažuje gravitace, u menších rozměrů povrchové síly. Typická velikost kapky vody je $h^3 \sim (\gamma/\rho g)^{3/2} \approx 0.02 \text{ cm}^3$. To odpovídá poučkám z titračních cvičení, že v mililitru je asi 30–50 kapek.

10.2.5 Pěny

Pěny jsou disperzní systémy tvořené plynem (vzduchem) a kapalinou se surfaktantem. Je-li v pění přebytek plynu, skládá se z bublin oddělených dvojistou blánou (filmem). Pro strukturu pěny platí čtyři Plateauova pravidla:

1. Blány (filmy) jsou vždy hladké povrchy.
2. Jednotlivá blána nemusí být sférická, má však v celé ploše stejnou křivost $1/R_x + 1/R_y$; přetlak v takové bublině je $2\gamma(1/R_x + 1/R_y)$ (pokud se dívíte, kde se vzala ve vzorci dvojka, tak je tam proto, že blána má dva povrchy se stejnou křivostí).
3. Blány se stýkají v hranách, tzv. Gibbsových–Plateauových kanálcích, a svírají vždy úhel $\arccos(-1/2) = 120^\circ$. To vyplývá z podmínky rovnováhy sil.
4. Kanálky se stýkají ve vrcholech (bodech) a svírají tetraedrický úhel $\arccos(-1/3) = 109.47^\circ$ (stejný jako vazby v methanu).

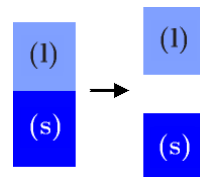
10.3 Měření povrchového napětí

Pokud máme kapiláru, která dokonale smáčí kapalinu ($\theta = 0$), je asi nejjednodušší i nejpresnější použít kapilární elevaci v dostatečně tenké kapiláře. Není-li kontaktní úhel nulový, musíme ho stanovit, buď sledováním tvaru kapky na daném materiálu pod mikroskopem nebo pomocí nakloněné destičky. Ostatně, z proměření tvaru kapky na podložce lze po dosti složitém výpočtu stanovit nejen kontaktní úhel, ale i povrchové napětí. Du Noüyova metoda odtrhování prstence (obvykle z tenkého platinového drátku) z povrchu kapaliny také vyžaduje dokonalé smáčení, lze ji použít i pro stanovení napětí mezi dvěma kapalinami. Při stalagmometrické metodě kape kapalina z tlustostěnné kapiláry známého vnějšího průměru a měří se objem (či hmotnost) kapky. Povrchové napětí lze stanovit i z (malých) vln na hladině kapaliny nebo z frekvence vlastních kmitů kapky známé velikosti. Pokud vháníme kapilárou známého průměru vzduch do kapaliny, tlak nejprve stoupá, jak se zmenšuje poloměr zakřivení bubliny. V okamžiku, kdy průměr bubliny přesáhne průměr

kapiláry, začne tlak zase klesat – bublinka se uvolní. Z maximálního tlaku v bublině lze pak spočítat povrchové napětí.

10.4 Adhezní a kohezní práce

Na odlepení lepicí pásky od podložky je nutno vynaložit jistou práci, která se nazývá adhezní. Ve fyzikální chemii však musíme pojmy definovat přesně, a proto odlepujeme zásadně za konstantní teploty a tlaku. Proces odlepení musí být rovněž proveden vratně, tedy v principu tedy musíme být schopni získat stejnou energii zpět při opětovném přilepení.

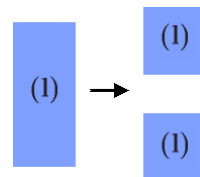


Adhezní práce (též adhezní energie) W_a je tedy práce, kterou je nutno vynaložit (do systému dodat), abychom jednu fázi oddělili vratně od druhé za konstantní teploty a tlaku. Je definitoricky vztažena na jednotku plochy fázového rozhraní, má tedy stejnou jednotku jako povrchová energie. Odtržením jednotkové plochy jedné fáze (třeba kapalné) od jiné fáze (tuhé) dostaneme dvě rozhraní, s/g a l/g, potřebujeme tedy práci, kterou podle povrchových energií vyjádříme jako $\gamma_{sg} + \gamma_{lg}$. Získali jsme ale mezifázovou energii γ_{ls} . Platí tedy

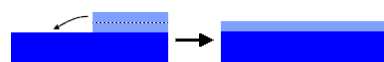
$$W_a = \gamma_{sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{ls}$$

Obdobně **kohezní práce** W_k je práce, kterou je nutno vynaložit, abychom dané těleso vratně rozdělili na dvě části. Řezem o ploše $\mathcal{A}$ vytváříme dva nové povrchy, platí tedy

$$W_k = 2\gamma_{xg} \quad \text{kde } x = l \text{ nebo } s$$



Na základě pojmů kohezní a adhezní práce lze znovu interpretovat jev rozestírání kapaliny po pevné látce (nebo kapalně). Pokud se kapalina rozestírá, musí být vytváření rozhraní s/l na úkor l/l energeticky výhodné. Podle znaménkové konvence k rozestření potřebujeme dodat kohezní práci



$(+W_k)$, ale získáme adhezní energii $(-W_a)$; bude-li $+W_k - W_a < 0$, bude děj energeticky výhodný a bude probíhat spontánně. **Rozestírací koeficient** (též Harkinsův koeficient) je definován s opačným znaménkem,

$$S_{l/s} = W_a - W_k = \gamma_{sg} - \gamma_{ls} - \gamma_{lg}$$

Je-li kladný, dochází k rozestírání.

Pamatujte

Mezifázová energie (u kapalin povrchové napětí) je definována jako změna (derivate) Gibbsovy energie způsobená změnou plochy rozhraní, a to vratně a za konstantní teploty a tlaku. Důsledkem povrchových sil je Laplaceův tlak (v kapce nebo bublině), kapilární elevace a deprese. Interpretujeme-li povrchové napětí jako sílu působící na jednotkovou délku hrany mezi plochami fázových rozhraní, snadno napíšeme podmínku mechanické rovnováhy např. pro kapku na povrchu, viz rov. (10.3).

Kapitola 11

Nukleace

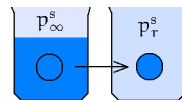
Nukleace je jev vzniku nové fáze z fáze, která se stala vlivem změny podmínek metastabilní, jako například vznik mlhy při ochlazení vlhkého vzduchu. Rozlišujeme homogenní nukleaci, která probíhá spontánně uvnitř homogenní fáze, a heterogenní nukleaci na rozhraní, nečistotách, iontech aj.

11.1 Chemický potenciál nad zakřiveným rozhraním

Již víte, že uvnitř kapky je vyšší tlak. Existence zakřiveného rozhraní má však další důsledky.

11.1.1 Chemický potenciál kapky

Mějme kapalinu v rovnováze s párou; tím rozumíme, že rozhraní mezi kapalinou a párou je rovné. Vyjmeme kapku o poloměru r . Tlak v kapce je větší v porovnání s objemovou fází o Laplaceův tlak $\Delta p = 2\gamma/r$. Zvětšení tlaku ale má za následek také změnu chemického potenciálu o



$$\Delta\mu = \mu_r^{(l)} - \mu_\infty^{(l)} = V_m^{(l)} \Delta p = V_m^{(l)} \frac{2\gamma}{r}$$

kde index ∞ značí rovné rozhraní ($r = \infty$) a předpokládáme, že objem se s tlakem nemění.

Pokud nerozumíte odvození, vzpomeňte si na Gibbsovu rovnici $dG = -SdT + Vdp$. Za konstantní teploty ($dT = 0$) tedy $dG = Vdp$ neboli $(\partial G/\partial p)_T = V$. Protože pro čistou látku je $G_m = \mu$, platí $(\partial \mu/\partial p)_T = V_m^{(l)}$.

Podmínka rovnováhy kapalina/pára nad rovným rozhraním je

$$\mu_\infty^{(l)} = \mu^{(g)}(p_\infty^s), \quad \mu^{(g)}(p_\infty^s) = \mu^\circ + RT \ln \frac{p_\infty^s}{p^{\text{st}}}$$

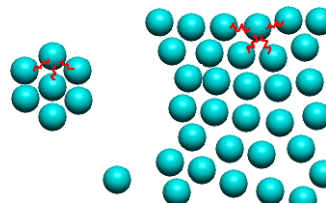
kde p_∞^s je tlak nasycených par (nad rovným rozhraním). Obdobně si napíšeme podmínku rovnováhy nad kapkou o poloměru r

$$\mu_r^{(l)} = \mu_\infty^{(l)} + \Delta\mu = \mu^{(g)}(p_r^s), \quad \mu^{(g)}(p_r^s) = \mu^\circ + RT \ln \frac{p_r^s}{p^{\text{st}}}$$

Po odečtení obou rovnic dostaneme rovnici zpravidla označovanou jako Kelvinova¹

$$\ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \pm \frac{2\gamma V_m^{(l)}}{RT r} \quad (11.1)$$

kde znaménko $+$ platí pro kapku a $-$ pro kavitu (to je vědecký termín pro „bublinu“ v kapalině, termín bublina je vyhrazen pro mýdlovou bublinu). Tlak nasycených par **nad kapkou je větší** než nad rovinným rozhraním, naopak **v kavitě je menší**. Výsledek lze interpretovat i tak, že molekula na zakřiveném povrchu má v průměru méně sousedů, a proto se snáze vypaří, viz obr. vpravo.



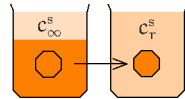
Příklad. Tlak nasycených par vody je 3.15 kPa při 25 °C. Jak se změní nad membránou o velikosti válcovitých pórů 100 nm? Předpokládejte, že voda dokonale smáčí materiál membrány, $\gamma_{\text{voda}} = 72 \text{ mN m}^{-1}$.

Řešení. Po dosazení $V_m = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ a $r = 50 \times 10^{-9} \text{ m}$ do rov. (11.1) vyjde tlak 3.08 kPa. Voda kondenzuje do úzkých hydrofilních pórů za nižšího tlaku, viz též odd. 12.3. ■

¹lord Kelvin, pův. jm. William Thomson

11.1.2 Chemický potenciál krystalu v roztoku

Postup je obdobný jako pro kapku. Máme krystal v rovnováze s roztokem a vyjmeme kouli (krystal kulového tvaru) o poloměru r . Tlak se zvětší o $\Delta p = 2\gamma_{ls}/r$ a chemický potenciál o



$$\Delta\mu = V_m^{(s)} \Delta p = V_m^{(s)} \frac{2\gamma_{ls}}{r}$$

Přitom předpokládáme, že mezifázová energie γ_{ls} nezávisí na směru, což je za určitých okolností dost nepřesná aproximace. Z rovnic

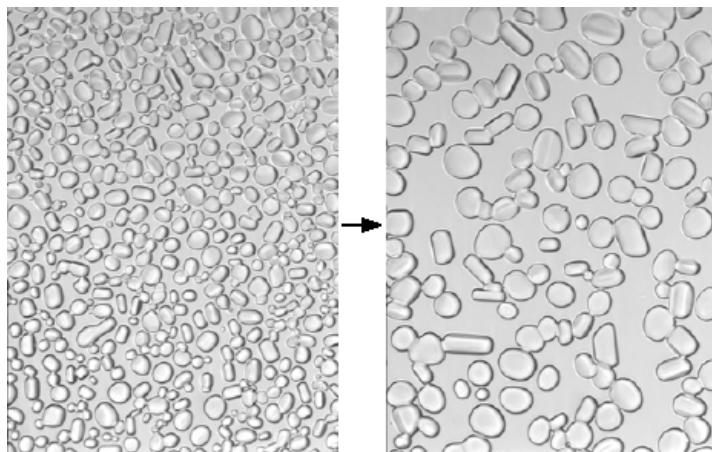
$$\begin{aligned} \mu_\infty^{(s)} &= \mu^{[c]} + RT \ln \frac{c_\infty^s}{c^{st}} \\ \mu_r^{(s)} = \mu_\infty^{(s)} + \Delta\mu &= \mu^{[c]} + RT \ln \frac{c_r^s}{c^{st}} \end{aligned}$$

dostaneme rovnici analogickou k (11.1):

$$\ln \frac{c_r^s}{c_\infty^s} = \frac{2\gamma_{ls} V_m^{(s)}}{RT r}$$

Rovnice se nazývá buď také Kelvinova nebo Gibbsova–Thomsonova² nebo též Ostwaldova–Freundlichova (názvosloví kolísá, příspěvek jmenovaných není jasný).

Vidíme, že koncentrace nasyceného roztoku nad krystalkem je větší než nad rovinnou plochou.



Obrázek 11.1: Ostwaldovo zrání krystalků ledu (mikrofotografie Clarke (2003), http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Ostwald_ripening)

11.2 Důsledky Kelvinovy rovnice

11.2.1 Ostwaldovo zrání

Systém skládající se z malých krystalků (sníh, čerstvá sraženina) nebo kapiček (mlha) není v termodynamické rovnováze, protože má velkou plochu rozhraní. Z Kelvinovy rovnice víme, že čím menší krystalek (kapička), tím větší chemický potenciál (a tlak nasycených par nebo rovnovážná koncentrace). Malé krystalky nebo kapičky tedy budou ztrácet hmotu, která se bude deponovat na větších krystalech nebo kapkách, podobně jako chudí si musejí půjčovat a jsou pak ještě chudší a bohatí na jejich úkor dále bohatnou. Rychlost procesu je řízena difuzí, která je za nízkých teplot pomalejší, a u kapek znatelně také závislostí tlaku nasycených par na teplotě. Za nízkých teplot se tedy rychlost procesu pod-

²Joseph John Thomson (objevitel elektronu)

statně zmenšuje. Jev se jmenuje **Ostwaldovo zrání** (*Ostwald ripening*), viz obr. 11.1. Pozorujeme ho v laboratoři při přípravě nerozpustné sraženiny, jejíž krystalky jsou zpočátku tak malé, že projdou filtrem. Teprve po čase (pokud možno za zvýšené teploty) malé krystalky vymizí a velké narostou a sraženinu lze zfiltrvat. Čerstvý prašan má jiné vlastnosti než několik dní starý sníh, i když teplota nepřestoupí nulu. Kvalita zmrzliny (jemnost krystalků ledu) časem klesá.

11.2.2 Homogenní a heterogenní nukleace

Pokud páru ochladíme pod teplotu rosného bodu, tj. vytvoříme situaci, kdy parciální tlak dané látky je větší než tlak nasycených par za dané teploty, měla by pára kondenzovat. Nejsou-li však přítomny žádné nečistoty, může se stát, že zůstane nějakou dobu stabilní – přesněji **metastabilní**, protože systém není v rovnováze. Příčinou je velká bariéra přechodu do stabilní fáze. K tomu, aby pára začala kondenzovat, musí totiž nejdříve spontánně vzniknout malá kapka tak, že se srazí několik molekul. Potíž je v tom, že tato malá kapka má podle Kelvinovy rovnice vyšší tlak nasycených par, takže se hned zase vypaří. Teprve když kapička – zárodek nové fáze – naroste nad určitou mez, může pokračovat v růstu. Tomuto jevu se říká **homogenní nukleace**. Obdobně můžeme přehřát kapalinu nad bod varu (i o desítky stupňů), což (třeba při destilaci) může být nebezpečné, protože kapalina může náhle vykypět; pro zamezení se vkládá do baňky varný kamínek. Pokud ohříváte některé potraviny v mikrovlnce příliš rychle, přehřejí se a rozprsknou se.

Definujme si **přesycení** vzorcem $S = p/p_\infty^s$, kde p je parciální tlak par dané kapaliny. Zpětným výpočtem z (11.1) dostaneme kritickou velikost zárodku (Ostwaldova–Freundlichova rovnice):

$$r^* = \frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{\ln S} \quad (11.2)$$

Zárodky menší než tato hranice, $r < r^*$, budou mít tendenci se vypařit, větší zárodky pravděpodobně dále porostou. (Toto tvrzení neznamena, že každý zárodek menší než r^*

se vypaří a každý větší než r^* vyroste, protože je zároveň nutno uvažovat náhodné fluktuace velikosti zárodku vzniklé náhodným zachycením molekul nebo náhodným vypařením.) Čím menší (bližší jedničce) je přesycení, tím větší je kritický zárodek a tím nepravděpodobnější je, aby spontánně vznikl.

Snáze dojde ke vzniku nové fáze na nějaké nečistotě, lyofilním povrchu (rosa na trávě) či jiné poruše či kondenzačním centru (prach nebo třeba jen ion ve vlhkém vzduchu). Tomu se říká **heterogenní nukleace**. Dříve se k detekci ionizujícího záření používala Wilsonova mlžná komora, později bublinková komora. Princip spočíval ve vytvoření metastabilního stavu snížením tlaku. Rychle se pohybující částice ionizujícího záření pak vytvořila ionty, které sloužily jako kondenzační jádra pro heterogenní nukleaci. Dráha částice byla vidět jako série kapiček nebo bublinek.

Poznámka. Roste-li rozpustnost soli s rostoucí teplotu, znamená to, že při krystalizaci se uvolňuje teplo. Pokud sůl nesnadno krystalizuje, může po ochlazení koncentrovaného horkého roztoku vytvořit dlouho stabilní přesycený roztok. Po nějaké perturbaci dojde ke krystalizaci za vývinu tepla. Na tomto principu jsou založeny ohřívací polštářky. Ty obsahují přesycený roztok octanu sodného a plíšek. Po promáčknutí plíšku dojde ke krystalizaci trihydrátu octanu sodného za vývinu tepla. Polštářek lze regenerovat povařením.

Pro homogenní nukleaci vody z vlhkého vzduchu za běžných teplot musí být přesycení alespoň 4. Pro heterogenní nukleaci záleží na materiálu, pro dokonale hydrofilní povrch stačí $S = 1$, běžné povrchy vyžadují přesycení o několik málo %. Pro heterogenní nukleaci na iontech (buď původem z moře či vzniklých ionizujícím zářením) stačí $S \approx 1.25$.

Příklad. Jak velký je kritický zárodek (kapka) ve vlhkém vzduchu o 150% relativní vlhkosti za teploty 25 °C ($\gamma = 72 \text{ mN m}^{-1}$)?

Řešení. Dosadíme $S = 1.5$ do (11.2):

$$r^* = \frac{2 \times 0.072 \times 18 \times 10^{-6}}{8.341 \times 298} \times \frac{1}{\ln 1.5} \text{ m} = 2.6 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Z molekulárního objemu vody 0.03 nm^3 snadno spočteme, že kapka schopná růstu obsahuje 2400 molekul. Je extrémně nepravděpodobné, aby takto velká kapka vznikla náhodnou fluktuací. ■

11.3 Klasická teorie nukleace (jen MIKRO)

Pojďme se podívat na nukleaci ještě trochu jinou technikou. Cílem bude odhad velikosti bariéry (Gibbsovy energie), kterou je potřeba překonat, aby mohl vzniknout zárodek nové fáze.

11.3.1 Homogenní nukleace

Kapka o poloměru r obsahuje $n = \frac{4}{3}\pi r^3/V_m^{(l)}$ látky. Gibbsova energie této kapky je

$$G^{(l)}(r) = n\mu^{(l)} + 4\pi r^2\gamma$$

kde $\mu^{(l)}$ je chemický potenciál kapaliny *v objemové fázi* (v části o Kelvinově rovnici jsme jej značili $\mu_\infty^{(l)}$) a druhý člen je povrchová energie. Poznamenejme, že $\mu^{(l)}$ *není* chemický potenciál molekul v kapce (μ_r), tak jak vystupuje v Kelvinově rovnici, protože příčinu změny Gibbsovy energie pod zakřiveným rozhraním zde započítáváme právě povrchovým členem.

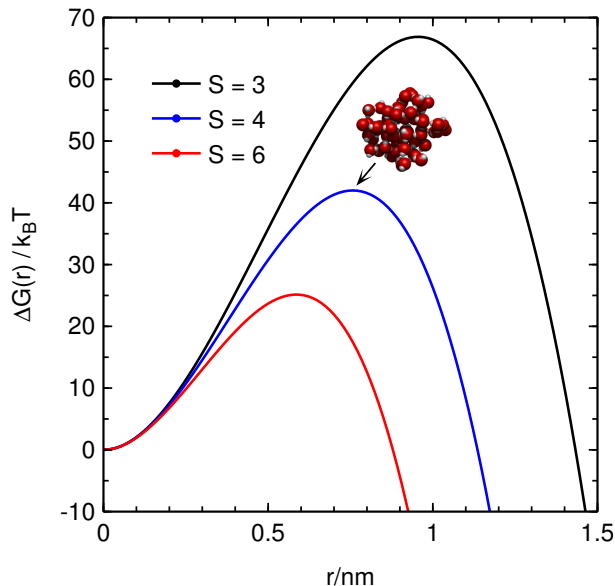
Gibbsova energie stejného množství n páry je

$$G^{(g)} = n\mu^{(g)}$$

V metastabilní oblasti ($S > 1$) platí $\mu^{(l)} < \mu^{(g)}$.

Zajímá nás rozdíl Gibbsových energií (nukleující zárodek o poloměru r) minus (plyn), tedy

$$\Delta G(r) = G^{(l)}(r) - G^{(g)} = n(\mu^{(l)} - \mu^{(g)}) + 4\pi r^2\gamma = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{V_m^{(l)}}(\mu^{(l)} - \mu^{(g)}) + 4\pi r^2\gamma$$



Obrázek 11.2: Gibbsova energie kapky vody za teploty 25 °C v závislosti na poloměru podle klasické teorie nukleace. $S = p/p^s$ je stupeň přesycení. Vzhledem k velikosti molekuly okolo 0.3 nm se zde pohybujeme na hranici platnosti teorie či za ní – pro $S = 4$ má kritický klastr 60 molekul

Příklady průběhu $\Delta G(r)$ naleznete na obr. 11.2. Vidíme, že funkce má maximum, které snadno spočteme (z rovnice $d\Delta G(r)/dr = 0$). Výsledek je

$$r^* = \frac{2\gamma V_m}{\mu^{(g)} - \mu^{(l)}} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln(p_r^s/p_\infty^s)} = \frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{\ln S}$$

což je to samé, co jsme dostali z Kelvinovy rovnice, (11.2). Zde ale můžeme navíc spočítat

výšku bariéry Gibbsovy energie,

$$\Delta G(r^*) = \frac{16\pi\gamma^3}{3} \left(\frac{V_m}{\mu^{(g)} - \mu^{(l)}} \right)^2 = \frac{16\pi\gamma^3}{3} \left(\frac{V_m}{RT \ln S} \right)^2$$

Výška bariéry rozhoduje o tom, zda je nukleace schůdná nebo ne. Odhadem pravděpodobnosti překročení bariéry je

$$\exp \left[-\frac{\Delta G(r^*)}{k_B T} \right]$$

Jako hrubý odhad možnosti nukleace lze uvést podmínku $G(r^*) < 40k_B T$.

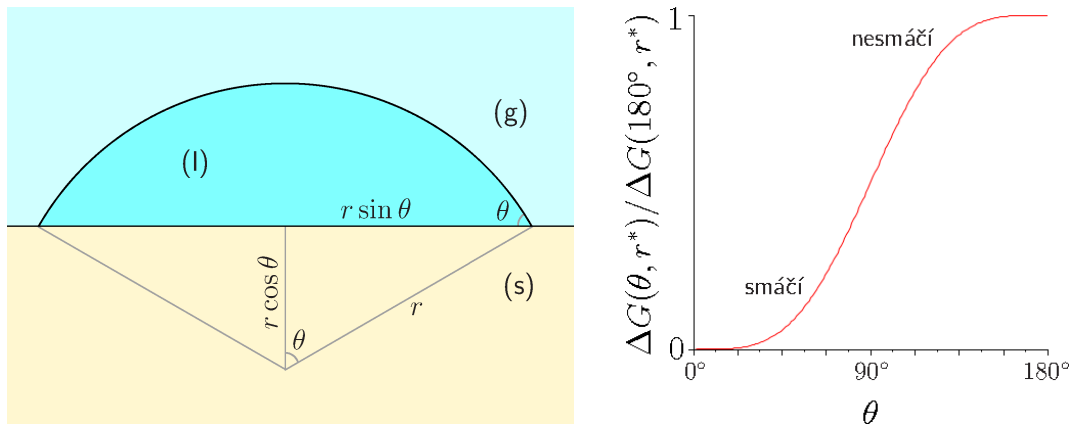
Poznámka. Klasickou teorii nukleace lze dále vylepšit výpočtem rychlosti nukleace. Použijeme známé rychlosti vypařování a kondenzace (v podstatě dané Knudsenovou efuzí). Takto vypočtené rychlosti nukleace se dost liší (i o několik řádů) od experimentálních. Důvodů je několik. Asi nejvýznamnějším je samotná aproximace homogenní kapalinou – zárodek kapky vody vznikající při přesycení $S = 4$ obsahuje pouze 60 molekul. Veličiny (poloměr nebo tvar kapky, hustota, povrchové napětí) nejsou dobře definované, natož abychom je mohli položit rovny hodnotám pro objemovou fázi. Dále při záchytu molekuly se kapka ohřívá a při vypaření ochlazuje, což není vzato v úvahu vůbec. Na kvalitativní úrovni nicméně klasická teorie nukleace vysvětluje homogenní nukleaci dobře, a platí to obdobně i pro nukleaci krystalu z roztoku.

11.3.2 Heterogenní nukleace

Uvažujme nukleaci kapaliny z páry na hladkém podkladu s tím, že známe kontaktní úhel θ . Napíšeme si výraz pro Gibbsovu energii kapky, viz obr. 11.3:

$$\Delta G(\theta, r) = \frac{V}{V_m}(\mu^{(l)} - \mu^{(g)}) + \mathcal{A}_{ls}(\gamma_{ls} - \gamma_{sg}) + \mathcal{A}_{lg}\gamma_{lg}$$

kde V je objem kulového vrchlíku, $\mathcal{A}_{lg}$ je jeho povrch (bez podstavy), $\mathcal{A}_{ls}$ je plocha kruhu. Výpočty jsou poněkud pracné, viz Dodatek A.8.



Obrázek 11.3: K výkladu heterogenní nukleace na rovném povrchu

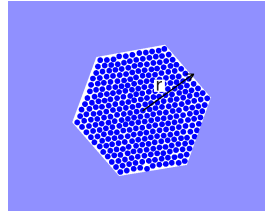
Po výpočtu vyjde stejný poloměr r^* , ale nižší bariéra, totiž

$$\Delta G(\theta, r^*) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \Delta G(r^*)$$

kde $\Delta G(r^*)$ je hodnota pro homogenní nukleaci (neboli $\theta = 180^\circ$). Bariéra v případě dokonalého smáčení je nulová; v další kapitole dokonce ukážeme, že na dokonale smáčivém povrchu s póry se adsorbuje pára za tlaku, který je nižší než tlak nasycených par. Na mírně hydrofobním povrchu, řekněme skle pokrytém vhodnou vodoodpudivou látkou (perfluoroalkyltrichlorosilany), docílíme $\theta = 110^\circ$. Bariéra je pak asi 3/4 bariéry pro homogenní nukleaci a dost velká na to, aby se za běžných podmínek sklo nerosilo.

11.4 Nukleace krystalu z taveniny (jen MIKRO)

Uvažujme podchlazenou taveninu, tedy kapalinu, která je pod svým bodem tání. Opět platí, že zárodek pevné fáze musí mít určitou kritickou velikost, aby mohl dále růst. Místo přesycení p/p^s (při nukleaci z páry) nebo $c/c^{\text{nasyč}}$ (z roztoku) je zde velikost zárodku určena podchlazením, $\Delta T = T - T_{\text{tání}} < 0$. Předpokládáme, že mezifázová energie γ_{ls} nezávisí na směru, tedy „krystal je koule o poloměru r “. Při bodu tání (rozumí se s rovinným rozhraním) má zárodek o poloměru r chemický potenciál větší o



$$\Delta\mu = \mu_r - \mu_\infty = V_{\text{m}}^{(\text{s})} \frac{2\gamma_{\text{ls}}}{r}$$

Chemické potenciály však také závisí na teplotě, a tak otázka zní: Při jaké teplotě T_r se chemické potenciály l/s vyrovnají? Chemický potenciál taveniny je

$$\mu_\infty^{(\text{l})}(T) = \mu_\infty^{(\text{l})}(T_\infty) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu^{(\text{l})}}{\partial T} \right)_p, \quad \text{kde } \Delta T = T - T_{\text{tání}}$$

Chemický potenciál zárodku pevné fáze o poloměru r je

$$\mu_r^{(\text{s})}(T) = \mu_\infty^{(\text{s})}(T) + \Delta\mu = \mu_\infty^{(\text{s})}(T_\infty) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu^{(\text{s})}}{\partial T} \right)_p + V_{\text{m}}^{(\text{s})} \frac{2\gamma_{\text{ls}}}{r}$$

Z podmínky rovnosti chemických potenciálů $\mu_\infty^{(\text{l})}(T) = \mu_r^{(\text{s})}(T)$ plyne

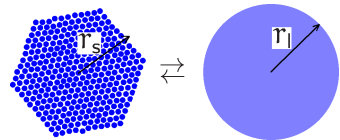
$$\Delta T = -\frac{2\gamma_{\text{ls}}T_{\text{tání}}V_{\text{m}}^{(\text{s})}}{r\Delta_{\text{tání}}H_{\text{m}}} = -\frac{2\gamma_{\text{ls}}T_{\text{tání}}}{\rho r\Delta_{\text{tání}}H_{\text{spec}}} < 0 \quad (11.3)$$

kde jsme použili vztah $(\partial\mu/\partial T)_p = -S_{\text{m}} = -H_{\text{m}}/T$. Index _{spec} znamená specifický (na jednotku hmotnosti). Taveninu tedy musíme podchladiť alespoň o ΔT , aby zárodek o velikosti r dále rostl. Výsledek můžeme interpretovat jako hrubý model tání nanočástic, které tají při nižší teplotě než makroskopický vzorek.

11.4.1 Tání nanočástic

Pro vyvinutí lepšího modelu tání nanočástic uvažujme rovnováhu za teploty T

kulovitý krystal $\rightleftharpoons$ roztátá kapka



Jako v předchozím oddíle si napíšeme chemické potenciály látky v obou objektech

$$\begin{aligned}\mu_{r_s}^{(s)}(T) &= \mu^{(s)}(T) + V_m^{(s)} \frac{2\gamma_s}{r_s} = \mu^{(s)}(T_{\text{tání}}) - \Delta T \frac{H_m^{(s)}}{T_{\text{tání}}} + V_m^{(s)} \frac{2\gamma_s}{r_s} \\ \mu_{r_l}^{(l)}(T) &= \mu^{(l)}(T) + V_m^{(l)} \frac{2\gamma_l}{r_l} = \mu^{(l)}(T_{\text{tání}}) - \Delta T \frac{H_m^{(l)}}{T_{\text{tání}}} + V_m^{(l)} \frac{2\gamma_l}{r_l}\end{aligned}$$

Po porovnání, vyrušení $\mu^{(s)}(T_{\text{tání}}) = \mu^{(l)}(T_{\text{tání}})$ (rovnováha pro $r = \infty$) dostaneme

$$\Delta T = \frac{T_{\text{tání}}}{\Delta_{\text{tání}} H_m} \left(V_m^{(l)} \frac{2\gamma_l}{r_l} - V_m^{(s)} \frac{2\gamma_s}{r_s} \right) = -\frac{T_{\text{tání}}}{\Delta_{\text{tání}} H_{\text{sp}}} \frac{2\gamma_s}{r_s \rho_s} Q, \quad \text{kde } Q = 1 - \frac{\gamma_l \rho_s^{2/3}}{\gamma_s \rho_l^{2/3}} \quad (11.4)$$

Při odvození jsme použili vztah

$$\left(\frac{r_s}{r_l} \right)^3 = \frac{V_m^{(s)}}{V_m^{(l)}}$$

Platí $\gamma_s > \gamma_l$ (protože v pevné látce jsou molekuly drženy pevněji u sebe) a většinou také $\rho_s > \rho_l$, ale vliv povrchových napětí převládá. Z toho plyne, že $\Delta T < 0$, tedy *nanočástice tají při nižší teplotě než makroskopické vzorky*. Povšimněte si také, že vzorec (11.3) je stejný jako (11.4) pro $Q = 1$.

Příklad. Vypočtěte hodnotu Q pro nanočástice ledu. Data (za teploty 0°C): led: $\gamma_s = 0.1\text{--}0.11$ N/m (podle krystalové roviny), $\rho_s = 0.917$ g cm $^{-3}$; voda: $\gamma_l = 0.075$ N/m

Řešení. Po dosazení dostaneme $Q = 0.3\text{--}0.35$. ■

Poznámka. Tento model není tak špatný, nicméně zanedbává jeden podstatný jev, a tím je tvorba tenké vrstvičky se strukturou podobnou kapalině na povrchu krystalu. Této vrstvičce se říká kvazi-kapalná vrstva (*quasi liquid layer*, QLL). Je tím tlustší, čím blíže jsme bodu tání a způsobuje, že nanočástice začínají tát od povrchu. Tento jev bere v úvahu „slupkový“ model (*liquid shell nucleation model*, LSN).

Pamatujte

Nukleace je jev vzniku nové fáze z fáze, která se stala vlivem změny podmínek metastabilní. Rozlišujeme homogenní nukleaci uvnitř homogenní fáze a heterogenní nukleaci na dalších objektech.

Chemický potenciál látky nad konvexním rozhraním je vyšší než nad rovným rozhraním, např. nad kapkou o malém poloměru je vyšší tlak nasycených par. Důsledky:

- Bariéra (Gibbsovy energie) mezi metastabilní fází a zárodkem nové fáze při homogenní nukleaci – náhodně vzniklá malá kapka se vypaří a teprve od určité kritické velikosti převáží kondenzace. Při heterogenní nukleaci je bariéra nižší.
- Snížení bodu tání nanočástic.

Kapitola 12

Adsorpce

Adsorpce je proces, kdy na fázovém rozhraní či v jeho okolí dochází ke změně koncentrací látek oproti koncentracím v objemové fázi. Tento obecný pojem tedy zahrnuje i negativní adsorpci (rozhraní je ochuzeno o danou látku), většinou se však předpokládá, že na rozhraní je dané látky více. Z hlediska fází je nejběžnější adsorpce plynu na pevné látce, běžná je také adsorpce z roztoku na pevné látce; pevné látce se pak říká **adsorbent** a látce, jež se adsorbuje, **adsorbát**. Pojem adsorpce však zahrnuje i shromažďování rozpuštěných látek (surfaktantů) na rozhraní kapalina/plyn. Jevu, kdy jistá látka proniká dovnitř druhé fáze (např. bobtnání¹ polymeru) se říká absorpce, pokud oba jevy probíhají současně resp. je neumíme odlišit, mluvíme o sorpci. Opačným procesem (uvolňování adsorbátu) je desorpce.

12.1 Klasifikace adsorpce

Při **molekulární adsorpci** se molekuly plynu nebo rozpuštěné v kapalině ukládají na povrchu (zpravidla) pevné fáze. Iontová adsorpce z roztoku způsobuje vznik povrchového náboje a elektrické dvojvrstvy (viz kap. 6) a je součástí Sternova modelu. Při výměnné iontové adsorpci dochází na povrchu k záměně jednoho iontu jiným, např. protiontů alkalických kovů v aluminosilikátech (jíly, zeolity).

¹v odborné literatuře též zastarale „botnání“

Populárními adsorbenty jsou aktivní uhlí (adsorpce plynů a par např. v plynové masce, lék pro adsorpci škodlivin při zažívacích potížích), silikagel (Al_2O_3 , hydrofilní) nebo platinová čern; tyto adsorbenty se vyznačují nepravidelnou strukturou. Zeolity jsou aluminosilikáty alkalických i dalších kovů, které mají dutiny různé velikosti přímo v krystalové struktuře. Adsorbují i ionty a používají se proto pro změkčování vody, dále v katalýze, kde se využívá stereoselektivity reakcí v dutinách.

Především při adsorpci na pevných látkách je užitečné rozlišovat charakter přitažlivých sil zodpovědných za adsorpci.

Fyzikální adsorpce (fyzisorpce) je způsobena slabými silami (van der Waalsovy, vodíkové vazby, případně elektrostatické síly mezi iontem a parciálním nábojem na adsorbentu). Fyzikální adsorpce je nespecifická, čím vyšší bod varu, tím méně se plyn či páry kapaliny adsorbují, ale na chemické struktuře přímo nezáleží. Adsorbční entalpie jsou řádově stejné nebo jen o něco větší než kondenzační (= minus výparné) entalpie. Adsorpce ve více vrstvách je běžná, protože mezi adsorbentem a adsorbátem působí podobné síly jako mezi molekulami samotného adsorbátu. Adsorpce je zpravidla reverzibilní, rychlost adsorpce i desorpce je vysoká, protože proces probíhá bez aktivační bariéry. Adsorbované množství rychle klesá s rostoucí teplotou.

Chemisorpce je způsobena vytvářením silných (zpravidla) kovalentních vazeb mezi adsorbentem a adsorbátem; typické je, že adsorbent se neváže kdekoli na povrch, ale na aktivní místa s vhodnou strukturou. Proto je chemisorpce specifická, tj. molekula musí mít přesné chemické vlastnosti, aby mohla zreagovat. Adsorpční entalpie jsou vysoké podobně jako reakční tepla. Rychlost chemisorpce je obvykle menší než u fyzikální adsorpce a je čato dána kinetikou – za vyšší teploty je rychlejší, protože se snáze překoná aktivační energie reakce. Chemisorpce nemusí být reverzibilní a adsorbát se může desorbovat nesnadno, příp. za rozkladu.

Poznámka. Metoda nazývaná ALD (*Atomic Layer Deposition*) umožňuje vytvářet monomolekulární vrstvy nejen na povrchu objektů, ale i v otvorech a dutinách, což je jinými metodami (např. napařování ve vakuu) obtížné. Předpokladem je, aby použitý adsorbát (prekurzor) se za daných podmínek adsorboval do monovrstvy. Chemickou modifikací pre-

kurzoru se pak vytvoří požadovaná pevná vrstva. Opakováním lze vytvořit více vrstev. Příkladem je pokrývání odolnou vrstvou oxidu hlinitého. Objekt se vystaví parám trimethylaluminia, který se v parách vyskytuje ve formě dimeru. Po adsorpci dojde k disociaci a objekt se pokryje monovrstvou $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Po odsátí přebytečného prekurzoru (vakuum, vypláchnutí dusíkem) je přivedena vodní pára, která reaguje i za nižších teplot s trimethylalumiinem za vzniku oxidu hlinitého. Pára se odsaje a proces se může opakovat. 

12.2 Popis adsorpce

Adsorpci nejčastěji popisujeme pomocí závislosti adsorbovaného množství na aktivitě (resp. parciálním tlaku nebo koncentraci) adsorbátu za konstantní teploty, čemuž se říká **adsorpční izoterma**. Běžné adsorbenty jsou pórézní látky s velkým povrchem. Tento povrch se obvykle vyjadřuje na jednotku hmotnosti adsorbentu a říká se mu **měrný povrch** či specifický povrch.

Příklad. Experimentálně byla sledována adsorpce ethyleny na aktivním uhlí při 273 K. Za tak vysokých tlaků, že můžeme předpokládat monovrstvu (vrstvu tlustou jedna molekula), se adsorbovalo 0.22 g ethyleny v 1 gramu aktivního uhlí. Vypočítejte měrný povrch adsorbentu za předpokladu, že molekula ethyleny zaujímá při adsorpci na povrchu uhlí plochu $19 \text{ \AA}^2$.

Řešení. V $m = 0.22 \text{ g}$ ethyleny je $(m/M)N_A = 4.7 \times 10^{21}$ molekul, čemuž odpovídá pokrytý povrch $4.7 \times 10^{21} \times 19 \times 10^{-20} \text{ m}^2 = 900 \text{ m}^2$. Měrný povrch je tedy $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. 

12.2.1 Langmuirova adsorpční izoterma

Langmuirův² model je založen na předpokladu nezávislých adsorpčních center, která se mohou vyskytovat ve dvou stavech, obsazeném adsorbovanou molekulou nebo volném.

²Irving Langmuir (1881–1957), americký fyzik a chemik, Nobelova cena 1932 za povrchovou chemii

Nezávislost center znamená, že adsorbovaná molekula nijak neovlivňuje schopnost vedlejšího centra vázat jinou molekulu. Proto je Langmuirova izoterma vhodná především k popisu chemisorpce na pevné látce, a to jak z plynu, tak z kapaliny.

Předpokládáme, že známe aktivitu adsorbované molekuly; v plynu to je (za předpokladu ideálního chování) $a_A = p_A/p^{\text{st}}$, v kapalině $a_A = c_A/c^{\text{st}}$.

Prázdná adsorpční centra označme L a centra s navázanou molekulou LA. Mezi oběma stavy dochází k rovnováze popsané reakcí



kde K_{ad} je rovnovážná konstanta adsorpce a $[\text{L}]$ značí koncentraci center L (použití koncentrace se může zdát nevhodné pro popis adsorpce na ploše, ale v rovnici je pouze poměr $[\text{LA}]/[\text{L}]$, takže na přesné definici koncentrace nezáleží, můžete si představit třeba látkové množství na jednotku plochy).

K rovnici pro rovnováhu musíme přidat bilanci, to jest zákon zachování center L, $[\text{LA}] + [\text{L}] = c_{\text{L0}}$, kde c_{L0} je celková koncentrace center. Řešením obou rovnic dostaneme

$$\theta \equiv \frac{[\text{LA}]}{c_{\text{L0}}} = \frac{K_{\text{ad}}a_A}{1 + K_{\text{ad}}a_A}$$

kde jsme definovali bezrozměrný **stupeň pokrytí** (nasycení) adsorbentu θ . Pro popis adsorpce z plynné fáze je zvykem zavést konstantu $b = K_{\text{ad}}/p^{\text{st}}$. Standardní zápis Langmuirovy izotermy je pak

$$\theta = \frac{bp_A}{1 + bp_A} \quad (12.1)$$

Při malých tlacích můžeme bp_A proti jedničce ve jmenovateli zanedbat a vztah je lineární, $\theta = bp_A$ (Henryho zákon resp. Henryho izoterma). Pro velké tlaky naopak můžeme zanedbat jedničku proti bp_A a stupeň pokrytí se blíží jedné, což znamená, že každé aktivní centrum je obsazeno; mluvíme o monovrstvě (viz obr. 12.1).

Při **disociativní adsorpci** se látka po adsorpci rozpadne na dva fragmenty, např. molekulární vodík se na platině přemění na atomární formu. Je-li navíc splněn předpoklad nezávislosti center, snadno odvodíme vzorec pro stupeň pokrytí v Langmuirově stylu:

$$2\text{L} + \text{A}_2 \rightarrow 2\text{LA} \Rightarrow \theta = \frac{bp_{\text{A}}^{1/2}}{1 + bp_{\text{A}}^{1/2}}$$

Pokud se na jednom centru může adsorbovat buď molekula látky A nebo molekula látky B (ale ne obě zároveň), mluvíme o **kompetitivní adsorpci**. Za stejných předpokladů dostaneme

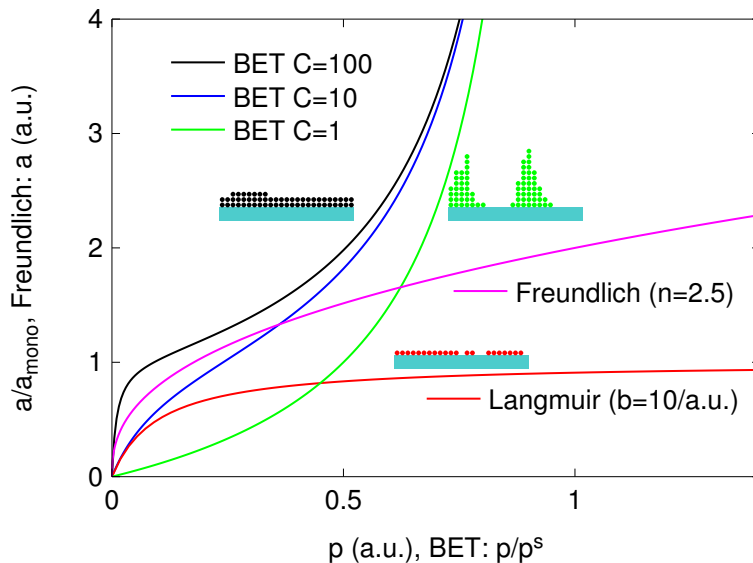
$$\theta_{\text{A}} = \frac{b_{\text{A}}p_{\text{A}}}{1 + b_{\text{A}}p_{\text{A}} + b_{\text{B}}p_{\text{B}}}, \quad \theta_{\text{B}} = \frac{b_{\text{B}}p_{\text{B}}}{1 + b_{\text{A}}p_{\text{A}} + b_{\text{B}}p_{\text{B}}}$$

12.2.2 Adsorpční izoterma BET

Tato izoterma se nazývá podle autorů Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett a Edward Teller³. Předpoklady odvození jsou stejné jako u Langmuirovy izotermy s jedním podstatným rozšířením, totiž že adsorpce může probíhat ve více vrstvách, přičemž síly vázající molekuly do dalších vrstev jsou stejné jako v kapalině. Vzhledem k možnosti adsorpce v několika vrstvách je izoterma BET vhodná k popisu fyzikální adsorpce, i když předpoklad nezávislosti center je zde poněkud podezřelý. Nicméně výsledný vzorec je (patrně vzhledem k určité kompenzaci chyb) poměrně výstižný.

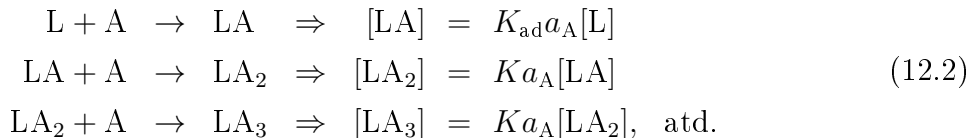
Obdobně jako u Langmuirovy izotermy při odvození vycházíme ze známé aktivity adsorbentu a_{A} a rovnovážné konstanty adsorpce K_{ad} (do první vrstvy), navíc známe rovnovážnou konstantu adsorpce do dalších vrstev, K . Aktivní centrum se může vyskytovat v mnoha stavech: jako volné (L), s jednou navázanou molekulou (LA), se dvěma navázanými molekulami (LA₂), atd. Mezi těmito „sloučeninami“ dochází k „chemickým“ reakcím; v druhém sloupci následující tabulky uvádíme vztah mezi koncentracemi vyplývající

³E. Teller (1908–2003) je známý jako „otec vodíkové bomby“



Obrázek 12.1: Srovnání izoterem. U empirické Freundlichovy izotermy jsou obě osy v libovolných jednotkách. U izotermy BET je na vodorovné ose relativní tlak p/p^s a na svislé ose pokrytí $\theta = a/a_{\text{mono}}$. U Langmuirovy izotermy je tlak v jednotkách takových, že $b = 10$ a na svislé ose je pokrytí.

z rovnováhy



Nyní sečteme všechny rovnice vpravo:

$$[LA] + [LA_2] + [LA_3] + \cdots = K_{\text{ad}} a_A [L] + K a_A ([LA] + [LA_2] + [LA_3] + \cdots)$$

a použijeme bilanci

$$\sum_{n=0}^{\infty} [\text{LA}_n] = c_{\text{L}0} \Rightarrow [\text{LA}] + [\text{LA}_2] + [\text{LA}_3] + \dots = c_{\text{L}0} - [\text{L}]$$

takže

$$c_{\text{L}0} - [\text{L}] = K_{\text{ad}} a_{\text{A}} [\text{L}] + K a_{\text{A}} (c_{\text{L}0} - [\text{L}]) \quad (12.3)$$

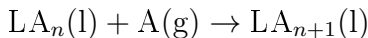
z čehož vypočteme $[\text{L}]$. Pokrytí, tj. střední počet adsorbovaných molekul na jednom aktivním centru, je rovno

$$\theta = \frac{1}{c_{\text{L}0}} \sum_{n=0}^{\infty} n [\text{LA}_n] = \frac{1}{c_{\text{L}0}} ([\text{LA}] + 2[\text{LA}_2] + \dots) = \frac{1}{c_{\text{L}0}} K_{\text{ad}} a_{\text{A}} [\text{L}] \{1 + 2K a_{\text{A}} + 3(K a_{\text{A}})^2 \dots\}$$

K výpočtu nekonečné řady použijeme vzorec $1 + 2x + 3x^2 + \dots = 1/(1-x)^2$, viz Dodatek A.10. Výsledek po dosazení $[\text{L}]$ z (12.3) je

$$\theta = \frac{K_{\text{ad}} a_{\text{A}}}{(1 - K a_{\text{A}})[1 + (K_{\text{ad}} - K) a_{\text{A}}]} \quad (12.4)$$

Rovnovážná konstanta K je vlastně rovnovážnou konstantou „reakce“



což je kondenzace plynu (opak vypařování), protože jak $\text{LA}_n(\text{l})$, tak $\text{LA}_{n+1}(\text{l})$ představuje kapalinu. V rovnováze proto pro aktivity platí (aktivity kapaliny jsou 1)

$$K = \frac{1}{a_{\text{A}}} = \frac{p^{\text{st}}}{p^{\text{s}}}$$

kde p^{s} je tlak nasycených par adsorbentu. Takto vyjádřené K dosadíme do rov. (12.4). Dále si zavedeme místo K_{ad} konstantu C vztahem

$$C = \frac{K_{\text{ad}}}{K}$$

Po dosažení dostaneme izotermu BET v obvyklém tvaru

$$\theta = \frac{Cp/p^s}{(1 - p/p^s)[1 + (C - 1)p/p^s]} \quad (12.5)$$

Rovnovážné konstanty jistě umíte vyjádřit pomocí Gibbsových energií adsorpce do první vrstvy ($\Delta_{\text{ad},1}G_{\text{m}}^{\circ}$) a do dalších vrstev ($\Delta_{\text{ad},n} = -\Delta_{\text{výp}}$):

$$C = \frac{K_{\text{ad}}}{K} = \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{ad},1}G_{\text{m}}^{\circ} - \Delta_{\text{ad},n}G_{\text{m}}^{\circ}}{RT} \right]$$

Díky tomu, že entropie adsorbátu v první i druhé vrstvě je přibližně stejná (protože v obou stavech má molekula přibližně stejnou volnost pohybu), můžeme aproximovat

$$C \approx \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{ad},1}H_{\text{m}}^{\circ} - \Delta_{\text{ad},n}H_{\text{m}}^{\circ}}{RT} \right]$$

což je užitečné pro odhad parametru C .

Na obr. 12.1 jsou tři exempláře izotermy BET pro různé hodnoty parametru C . Pokud je C velké, znamená to, že síly mezi adsorbentem a adsorbátem jsou velké a snadno se vytvoří první vrstva (monovrstva). Toto je v praxi typický případ, protože chceme, aby adsorbent byl účinný. Proto je na křivce patrná prodleva okolo $\theta \approx 1$, kterou snadno upřesníme fitováním naměřených dat na vztah BET. Při vzrůstajícím tlaku dojde k adsorpci do dalších vrstev, takže $\theta > 1$. Při parciálním tlaku blížícím se tlaku nasycených par křivka diverguje a při $p = p^s$ dosahuje nekonečna – adsorbát kondenzuje a na adsorbentu vznikne louže.

Pokud je C malé, jsou síly mezi adsorbentem a adsorbátem relativně malé (pro $C = 1$ stejné) ve srovnání s kohezními silami v kapalině. První vrstva se bude tvořit relativně nesnadno (adsorbent není účinný), jakmile se ale vytvoří, budou na ní snadno vznikat vrstvy další. Prodlevu odpovídající monovrstvě nejen že nevidíme, ale těžko ji odhalíme

i fitováním naměřených dat na vztah BET. Tento případ odpovídá lyofobnímu povrchu, na kterém při adsorpci vznikají ostrůvky nebo kapičky adsorbátu.

Izoterma BET se používá pro stanovení měrného povrchu adsorbentu: naměřená data závislosti adsorbovaného množství na tlaku se fitují na tento vztah.

12.2.3 Freundlichova izoterma

Výše uvedené izotermy nejsou vhodné pro povrchy obsahující póry různé velikosti případně chemicky heterogenní. V takovém případě totiž různé části povrchu mají různou afinitu k adsorbentu a povrch se pokrývá postupně. K vystižení takového chování navrhl Freundlich⁴ empirickou izotermu ve tvaru

$$a = k p^{1/n} \quad (12.6)$$

kde a je adsorbované množství, k je konstanta (klesá s rostoucí teplotou) a n je konstanta (klesající s teplotou), $n > 1$. Příklad (v libovolných jednotkách, protože nemáme definovanou monovrstvu) vidíte na obr. 12.1.

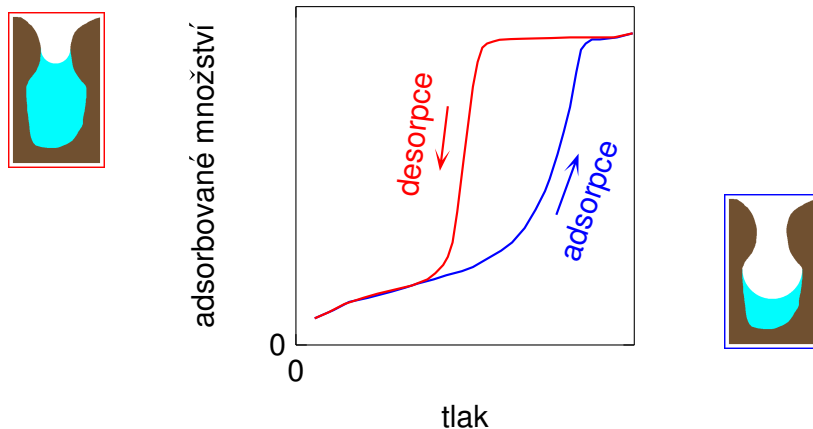
12.3 Kapilární kondenzace a hystereze

V úzkých lyofilních pórech (kontaktní úhel $< 90^\circ$) je nad kapalinou nižší tlak $p_r^s < p_\infty^s$ nasycených par podle Kelvinovy rovnice, protože meniskus je konkávní. Proto se póry začnou plnit při nižším tlaku než je tlak nasycených par, totiž při $p = p_r^s < p_\infty^s$, což se projeví zvýšením adsorbovaného množství a . Tomuto jevu se říká **kapilární kondenzace**.



Při složitém tvaru pórů (dutiny, propletená vlákna aj.) dochází k **hysterezi**. Modelovým příkladem jsou póry lahvovitého tvaru. Při adsorpci (viz obr. 12.2 vpravo) se pór

⁴Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941)

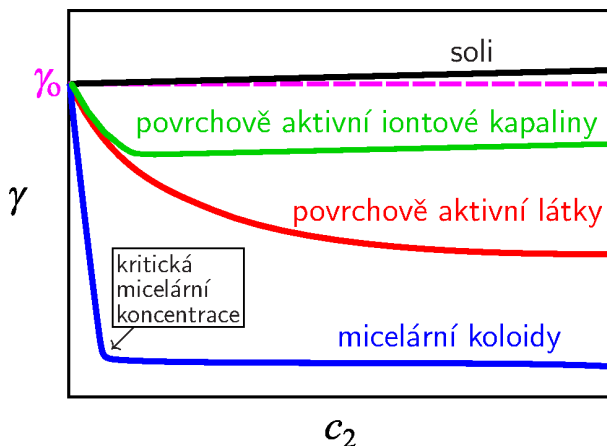


Obrázek 12.2: K zaplňování lahvovitého póru (adsorpci) dochází při vyšším parciálním tlaku než při desorpci

zaplňuje za poněkud nižšího tlaku než je p^s , až se nakonec zcela zaplní. Při desorpci (vlevo) musí tlak klesnout pod nižší hranici danou tlakem nasycených par nad zakřivenějším meniskem v „hrdle láhve“.

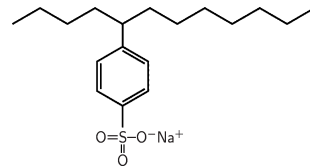
12.4 Povrchově aktivní látky (surfaktanty)

Povrchově aktivní látky neboli surfaktanty (< angl. surface active (acting) agent) jsou látky, které se adsorbují na povrchu rozpouštědla a snižují tak povrchové napětí. Alternativním názvem jsou tenzidy (z němčiny). Termín detergent (příp. saponát) odkazuje na čisticí schopnosti roztoků surfaktantů.

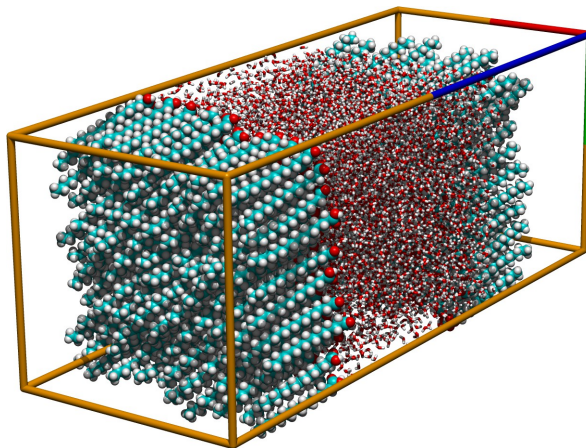


Obrázek 12.3: Závislost povrchového napětí na koncentraci pro různé látky (schematicky)

Surfaktanty jsou obvykle amfifilní molekuly (obsahující hydrofilní a hydrofobní část). Většina běžně používaných detergentů je aniontová, tj. skládají se z hydrofilní záporně nabitě skupiny ($-\text{COO}^-$ nebo $-\text{SO}_3^-$) a hydrofobního uhlovodíkového „ocásku“. Příkladem jsou mýdla (sodné nebo draselné soli vyšších mastných kyselin) a benzensulfonáty používané v čistících prostředcích.



Surfaktanty s delším řetězcem se již ve vodě téměř nerozpouštějí a vyskytují se pouze na povrchu, kde tvoří filmy. Jsou-li hydrofobní řetězce surfaktantů rozvětvené (viz dodecylbenzensulfonát nahoře nebo fosfolipidy tvořící dvojvrstvu, která je základem buněčné membrány), nemá film pravidelnou strukturu a je dvojdimenzionální kapalinou. Rovné řetězce (např. palmitát) krystalizují, zpravidla v hexagonální soustavě s tím, že řetězce jsou vzhledem k povrchu skloněné, viz obr. 12.4. Surfaktant s nerozvětveným uhlovodíkovým řetězcem zaujímá na povrchu plochu 0.205 nm^2 .



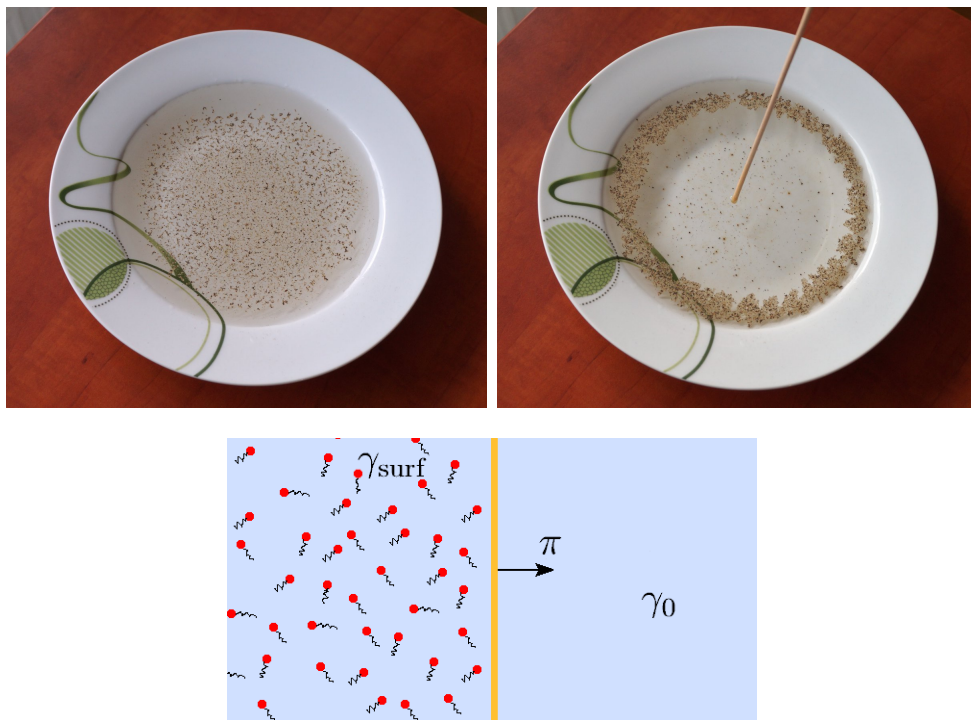
Obrázek 12.4: Model povrchu vody pokrytého kyselinou palmitovou, která tvoří 2D krystaly ukloněné o určitý úhel závislý na povrchovém tlaku. Simulační buňka je periodická ve směru povrchu (*slab geometry*)

12.4.1 Povrchový tlak

Povrchový tlak lze elementárně vysvětlit analogií s normálním 3D tlakem. Tak jako molekuly plynu létají prostorem a narážejí do stěny nádoby, tak molekuly surfaktantu rejdí po vodní hladině a narážejí na předměty (třeba zrnka pepře) plovoucí po hladině. Ale surfaktant je surfaktantem proto, že snižuje povrchové napětí. Pokud se přepážka z obr. 12.5 posune o nějaké dx ve směru šipky, může vratně vykonat práci $\pi l dx$, kde π je povrchový tlak a l délka přepážky. Tato práce se musí rovnat snížení povrchové energie systému. Plocha povrchu pokrytého surfaktantem se zvětšila o $l dx$ a o to samé se zmenšila plocha čisté vody. Proto platí

$$\pi = \gamma_0 - \gamma_{\text{surf}} > 0$$

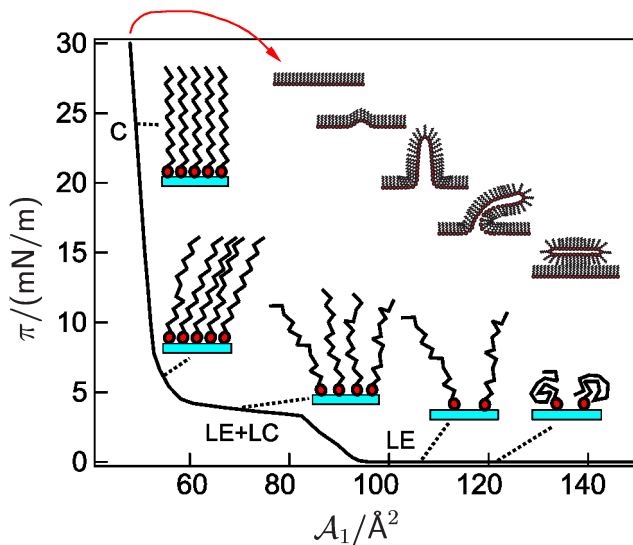
Jednotka povrchového tlaku je stejná jako jednotka povrchového napětí, N/m.



Obrázek 12.5: Ilustrace povrchového tlaku. Posypeme vodu v talíři mletým pepřem a dotkneme se hladiny špejlí omočenou v detergentu. Zrníčka pepře se rozutečou do stran. Příčinou je povrchový tlak molekul detergentu na vodní hladině

Poznámka. Je-li na povrchu molekul surfaktantu málo, platí stavová rovnice 2D ideálního plynu

$$\pi \mathcal{A} = nRT$$



Obrázek 12.6: Fázový diagram DPPC (L-1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholin), látky vyskytující se v buněčné membráně [podle S. Roke et al.: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 128101 (2003)]. C = kondenzovaný film (2D krystal), LC = kondenzovaný kapalný film, LE = expandovaný kapalný film. Rovnováha 2D plynu a kapaliny není v měřítku diagramu patrná, plynná 2D fáze existuje až pro $A_1 > 400 \text{ \AA}^2$. Naopak pro $A_1 < 47 \text{ \AA}^2$ dojde ke zborcení filmu

Povrchový tlak je měřitelný přístrojem odpovídajícím schématu na obr. 12.5 dole, kterému se říká povrchové vážky (Langmuirovy vážky, vážky Langmuira–Blodgettové). Torzním drátkem se měří síla na povrchovou přepážku ze slídy nebo teflonu. Po proměření závislosti povrchového tlaku na ploše připadající na jednu molekulu, A_1 , dostaneme fázový diagram.

Za nejnižších povrchových tlaků (pod zhruba 0.1 mN/m – dosti teoreticky, protože tak malé tlaky se špatně měří) máme dvojdimenzionální plyn, tedy jednotlivé molekuly se volně pohybují po hladině. Jestliže zvýšíme počet molekul surfaktantu, zkondenzuje část

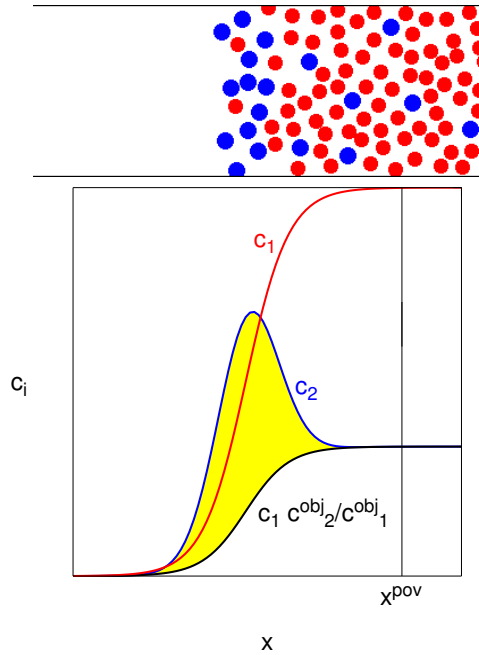
do „ostrůvků“ plovoucích po hladině. Systém je v určitém rozmezí hodnot $\mathcal{A}_1$ dvojfázový a povrchový tlak se nemění, podobně jako při izotermickém stlačování podkritického plynu máme pod pístem kapalinu a páru v rovnováze. Struktura „ostrůvků“ závisí na struktuře surfaktantu. Dlouhé nerozvětvené alifatické řetězce (vyšší alkoholy či mastné kyseliny) krystalizují, les hydrofobních řetězců je však skloněn pod určitým úhlem. Méně pravidelné surfaktanty tvoří dvojdimenzionální kapalinu, která při dalším zvyšování povrchového tlaku prochází i několika strukturními změnami, viz obr. 12.6, a může (ale nemusí) nakonec zkrystalizovat. Pokud bychom chtěli zvýšit povrchový tlak nad cca 25–50 mN/m, film se zborší.

12.5 Termodynamický popis adsorpce na povrchu

12.5.1 Povrchový přebytek

Při adsorpci plynu na pevné látce zpravidla nemáme problém s určením, která molekula je adsorbovaná a která není. Situace se však komplikuje u adsorpce z roztoku na fázovém rozhraní plyn/kapalina (případně kapalina/kapalina), zvláště u látek, které mají pouze malou afinitu k povrchu (např. nižší alkoholy). Rozhraní má nějakou konečnou tloušťku a neumíme jednoduše rozhodnout, zda je molekula na rozhraní nebo ne. Proto zavádíme veličinu zvanou **povrchový přebytek** (*surface excess*). Přebytek bude kladný, pokud je na povrchu molekul rozpouštěnce relativně více než v objemové fázi, může být i záporný, pokud je naopak rozpouštěné látky u povrchu méně.

Pro jednoduchost uvažujme jednu povrchově aktivní a netěkavou látku ($\bullet = 2$) v netěkavém rozpouštědle ($\bullet = 1$). Nechť souřadnice x je kolmá k ploše rozhraní, viz obr. 12.7. Koncentrace obou látek jsou funkcemi souřadnice x , označíme je $c_i(x)$, $i = 1, 2$. Daleko vlevo od rozhraní jsou koncentrace nulové, $c_i(-\infty) = 0$, protože látky nejsou podle předpokladu těkavé. Vpravo daleko od rozhraní je objemová fáze, $c_i(+\infty) = c_i^{\text{obj}}$. Kdyby byl poměr koncentrací v celém profilu stejný, $c_2(x)/c_1(x) = c_2^{\text{obj}}/c_1^{\text{obj}}$, byl by povrchový pře-



Obrázek 12.7: K výkladu povrchového přebytku

bytek nulový. Proto si nakreslíme křivku $c_1(x)c_2^{\text{obj}}/c_1^{\text{obj}}$, pro kterou je poměr koncentrací v celém profilu stejný, a odečteme tuto koncentraci od skutečné koncentrace $c_2(x)$, viz žlutá oblast na obr. 12.7. Po integraci dostaneme povrchový přbytek látky 2 v rozpouštědle 1:

$$\Gamma_{2,1} = \int_{-\infty}^{\infty} \left[c_2(x) - \frac{c_2^{\text{obj}}}{c_1^{\text{obj}}} c_1(x) \right] dx$$

Můžeme integrovat do nekonečna, protože argument rychle ubývá k nule pro velká x . Definice povrchového přebytku tedy není závislá na tom, kterou část kapaliny prohlásíme za povrch a kterou za objemovou fázi.

Nemáte-li rádi integrály, představte si dělicí plochu mezi povrchem a objemovou fází v poloze x^{pov} na obr. 12.7. Označíme si jako n_i^{pov} celkové množství látky i na povrchu (vlevo od $x = x^{\text{pov}}$), tedy $n_i^{\text{pov}} = \mathcal{A} \int_{-\infty}^{x^{\text{pov}}} c_i(x) dx$, kde $\mathcal{A}$ je plocha rozhraní. Obdobně n_i^{obj} nechť je (mnohem větší) množství v objemové fázi. Potom je povrchový přebytek roven

$$\Gamma_{2,1} = \lim_{x^{\text{pov}} \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{A}} \left[n_2^{\text{pov}} - \frac{n_2^{\text{obj}}}{n_1^{\text{obj}}} n_1^{\text{pov}} \right]$$

12.5.2 Gibbsova adsorpční izoterma

Nejprve si odvodíme tzv. **Gibbsovu–Duhemovu rovnici** v objemové fázi. K tomu si musíte osvěžit pojem parciální molární veličiny definovaný ve Fyzikální chemii I. Chemický potenciál látky i je parciální molární Gibbsovou energií, tedy

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)}$$

Představte si že vyrábíte vodku kontinuálním mícháním vody a ethanolu. Do sudu přivádíte dvěma hadičkami obě kapaliny konstantní rychlostí a mícháte. V tomto uspořádání je v každém okamžiku v sudu směs o stejném složení. Při přidání dn_1 látky 1 ke směsi vzroste podle definice chemického potenciálu Gibbsova energie směsi o $\mu_1 dn_1$, stejně můžeme uvažovat pro složku 2. Chemický potenciál závisí obecně na koncentraci, ale při výše uvedeném způsobu míchání je v průběhu procesu stejný. Můžeme proto sečíst (zintegrovat) všechny příspěvky v průběhu míchání a dostaneme

$$G = \mu_1 n_1^{\text{obj}} + \mu_2 n_2^{\text{obj}} \quad [p, T] \quad (12.7)$$

kde $[p, T]$ vyznačuje, že míchání se provádí za konstantní teploty a tlaku.

Nyní zavřeme oba kohouty a do sudu přidáme (stále míchající za konstantní teploty a tlaku) malá (infinitezimální) množství obou látek. Změna Gibbsovy energie směsi bude

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (12.8)$$

I když přidaná množství jsou obecná, chemické potenciály se nezmění, protože přidáváme malá množství (resp. změní se, ale výsledná změna Gibbsovy energie po znásobení dn_i je druhého řádu). Tuto změnu dG však můžeme získat rovněž diferencováním rovnice (12.7):

$$dG = d(\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2) = \mu_1 dn_1 + d\mu_1 n_1 + \mu_2 dn_2 + d\mu_2 n_2$$

Po odečtení (12.8) dostaneme tzv. Gibbsovu–Duhemovu rovnici, kam jsme ve shodě se značením této kapitoly přidali exponent ^{obj}

$$d\mu_1 n_1^{\text{obj}} + d\mu_2 n_2^{\text{obj}} = 0 \quad (12.9)$$

To tedy znamená, že když změníme složení směsi (např. přidáním určitých množství složek), dojde ke změně chemických potenciálů složek. Např. pokud koncentrace složky 1 klesne, klesne i její chemický potenciál. Ale pokud ubereme složku 1, musí vzrůst zastoupení složky 2 a tedy i její chemický potenciál. Obě změny chemického potenciálu jsou svázané právě rovnicí (12.9).

Do úvah můžeme zapracovat i povrchovou energii,

$$dG^{\text{pov}} = \mu_1 dn_1^{\text{pov}} + \mu_2 dn_2^{\text{pov}} + \gamma d\mathcal{A} = d(\mu_1 n_1^{\text{pov}} + \mu_2 n_2^{\text{pov}} + \gamma \mathcal{A})$$

a příslušná Gibbsova–Duhemova rovnice je

$$d\mu_1 n_1^{\text{pov}} + d\mu_2 n_2^{\text{pov}} + d\gamma \mathcal{A} = 0 \quad (12.10)$$

Chemické potenciály složek jsou v objemové fázi i v povrchu stejné, protože oba systémy jsou v rovnováze. Pokud dosadíme $d\mu_1 = -d\mu_2 n_2^{\text{obj}}/n_1^{\text{obj}}$ získané z rov. (12.9) do rov. (12.10), vyjde

$$\Gamma_{2,1} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_{p,T} \approx - \frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_{p,T} \quad (12.11)$$

kde v druhé rovnici jsme použili aproximaci nekonečného zředění, $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln(c_2/c^\text{st})$. Rovnici (v jednom nebo druhém tvaru) se říká **Gibbsova adsorpční izoterma**. Narozdíl

od izoterem z předchozích oddílů (Langmuirova, BET, Freundlichova) neudává závislost adsorbovaného množství (zde: povrchového přebytku) na aktivitě látky, ale na změně povrchového napětí s koncentrací.

Kladný povrchový přebytek vzniká u látky, u které klesá povrchové napětí s koncentrací. To je matematické vyjádření tvrzení „surfaktanty jsou rády na povrchu, čímž snižují povrchovou energii“.

Pamatujte

Rozeznáváme fyzikální adsorpci způsobenou slabými silami (van der Waalsovy, vodíkové vazby) a chemisorpci, kdy se adsorbát k adsorbentu váže kovalentně.

Pro popis závislosti adsorbovaného množství na aktivitě (koncentraci, tlaku) adsorbátu se používají adsorpční izotermy, např.:

- Langmuirova izoterma (12.1), předpokládá nezávislá adsorpční centra s vazbou jen jedné molekuly (monovrstva).
- Izoterma BET (12.5) navíc uvažuje adsorpci do dalších vrstev stejnými silami jako v kapalině. Používá pro stanovení měrného povrchu adsorbentu.
- Empirická Freundlichova izoterma (12.6) je vhodná pro heterogení povrchy.

Povrchový přebytek je veličina, která matematicky popisuje relativní nadbytek jedné látky na povrchu oproti koncentraci v objemové fázi. Surfaktanty jsou látky, které se shromažďují na povrchu kapaliny, čímž snižují povrchové napětí. Matematickým vyjádřením tohoto jevu je Gibbsova adsorpční izoterma, (12.11).

Kapitola 13

Teorie DLVO (jen KOL)

Dvěma hlavními silami, které ovlivňují stabilitu mnoha koloidních systémů, jsou

- Elektrostatické odpuzování. Mnoho koloidních částic (micely, proteiny) má na povrchu nabitě skupiny (vzniklé typicky disociací kyselých skupin jako $-\text{COOH}$ či hydrolyzou $-\text{NH}_2$), a proto se odpuzují. Okolo nabitého povrchu se však shromažďují protionty a další ionty z roztoku a náboj povrchu stíní tím více, čím je koncentrace iontů vyšší (viz Gouyova–Chapmanova difuzní vrstva, odd. 6.2). Velikost odpudivé síly se tak snižuje.
- Přitahování způsobené van der Waalsovými silami, převážně Londonovými disperzními. Tyto působí jak mezi molekulami dispergované fáze, tak mezi molekulami rozpouštědla. Typické pro většinu systémů je, že přitahování dispergované fáze převáží.

Obě síly mají různý průběh v závislosti na vzdálenosti koloidních částic a na základě jejich poměru mají částice tendenci se (různou rychlostí) shlukovat (disperze je nestabilní) či naopak převáží odpuzování a tedy stabilizace disperze.

Výpočet obou sil provedli Děrjagin (Derjaguin) s Landauem r. 1941 a nezávisle později Verwey a Overbeek. Teorie je známa pod zkratkou DLVO. Její základní principy ve zjednodušeném případě rovinných rozhraní si zde popíšeme.

13.1 Elektrostatické odpuzování

V odd. 6.2 o difuzní (Gouyově–Chapmanově) vrstvě jsme odvodili linearizovaný vztah (platící pro malé hodnoty potenciálu) pro elektrický potenciál pro 1:1 elektrolyt ve vzdálenosti x od nabitého rovinného povrchu (6.2)

$$\phi = \phi_0 e^{-x/\lambda}$$

kde λ je Debyeova stínící délka, viz rov. (6.3). Příčinou existence potenciálu je povrchový náboj o velikosti $\sigma = Q/\mathcal{A} = \frac{\varepsilon}{\lambda}\phi_0$, rov. (6.6).

Energie (na jednotku plochy rozhraní) povrchového náboje σ v potenciálu ve vzdálenosti d od jedné desky je $E_{\text{elst}} = \phi_0 e^{-d/\lambda}$. Pro malé hodnoty potenciálu použijeme tzv. superpoziční aproximaci – dvojevrstvy se sčítají, ale navzájem neovlivňují. Proto také výsledek znásobíme faktorem 2 (jedna nabitá plocha v potenciálu druhé a druhá v první); tento trik není zcela přesvědčivý, rigorózní výpočet založený na osmotickém tlaku (způsobeném změnou koncentrace iontů) však vede ke stejnému výsledku. Výsledná energie je

$$E_{\text{elst}} = 2\sigma\phi_0 e^{-d/\lambda} = 2\frac{\lambda\sigma^2}{\varepsilon} e^{-d/\lambda} = 2\frac{\varepsilon\phi_0^2}{\lambda} e^{-d/\lambda}$$

Obecné vztahy jsou složitější, vrstvy (případně i povrchové náboje) jsou vlivem druhého nabitého povrchu ovlivněny. Také vztah pro nabitě kulové částice je o něco složitější. Ve všech případech je však hlavním členem exponenciální ubývání $e^{-d/\lambda}$ (d je vzdálenost obou povrchů) způsobené stíněním.

13.2 Londonovy přitažlivé síly

Uvažujme dvě nenabitě a nepolární molekuly vzdálené r . Tato vzdálenost nechť je větší než překryv elektronových obalů, tj. molekuly se již neodpuzují. Elektronový obal není statický objekt – elektrony se pohybují, jednou jich je víc na jedné straně od

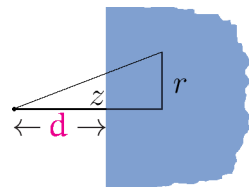
atomového jádra, jednou na druhé. Důsledkem těchto fluktuací je i pro molekulu s nulovým dipólovým momentem neustálé vytváření virtuálních dipólů. Jakmile se takový dipól vytvoří, vznikne elektrostatické pole, které působí na druhou molekulu – polarizuje ji. Velikost pole ve vzdálenosti r je úměrná $1/r^3$ (směr a velikost závisí na orientaci a velikosti fluktuujícího dipólu). Velikost indukovaného dipólu je také úměrná $1/r^3$, jeho energie pak součinu velikosti indukovaného dipólu a velikosti pole, tj. $1/r^6$. Energie dvojice molekul (pro vzdálenosti větší než je dosah repulze) je proto

$$u(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (13.1)$$

Tato síla se nazývá disperzní nebo Londonova¹.

Poznámka. Stejného tvaru, tj. $-C/r^6$, je energie interakce dvou volných (rotujících) dipólů ve vzdálenosti r . Energie dvou dipólů s pevně danou orientací ubývá jako $1/r^3$. Střední hodnota energie přes všechny zcela náhodné orientace těchto dvou dipólů je nula z důvodů symetrie – ke každé konfiguraci s energií u najdu konfiguraci s opačnou energií $-u$ tak, že jeden z obou dipólů v prostoru otočím. Všechny orientace však nejsou stejně pravděpodobné; ty s nižší energií jsou nepatrně pravděpodobnější (s pravděpodobností úměrnou Boltzmannově faktoru). Po vyintegrování přes všechny orientace dostanu (po linearizaci) vztah $u \propto -C/r^6$.

Londonovy síly mezi atomy jsou do značné míry nezávislé, a proto lze efektivní disperzní interakci dvou těles ve vakuu spočítat sečtením všech příspěvků $-C/r^6$. Materiál nahradíme kontinuem, tj. spojitým rozdělením center disperzní interakce, které je charakterizované číselnou hustotou (počtem molekul na jednotku objemu) $\mathcal{N} = N_A n/V$. Uvažujme nejprve interakci jednoho atomu se stěnou (viz obr. vpravo). Interakční energie je



¹Pro vzdálenosti delší než řádově 100 nm přejde Londonův vztah na $\propto -1/r^7$. Tento jev lze přibližně vysvětlit tak, že nejrychlejší fluktuace (frekvence je zhruba limitovaná disociační energií) se již nestihnou (rychlostí světla) dostat k druhé molekule. Přesnější vysvětlení vyžaduje prostředky kvantové elektrodynamiky. V koloidní chemii je tento jev zanedbatelný a nebudeme ho uvažovat

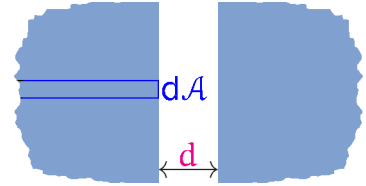
$$u_{\text{stěna}}(d) = - \int_{z=d}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{C}{r^6} = - \int_{z=d}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi r dr \frac{C}{(r^2 + z^2)^3}$$

Po substituci $t^2 = r^2 + z^2$, tj. $2t dt = 2r dr$, vypočteme snadno vnitřní integrál, po dointegrování přes z pak

$$u_{\text{stěna}}(d) = -C \frac{2\pi}{12d^3}$$

Pro výpočet energie na jednotku plochy zbývá vyintegrovat přes sloupeček (viz vpravo)

$$E_{\text{London}} = \int_{x=d}^{\infty} u_{\text{stěna}}(x) dx = -\frac{\pi \mathcal{N}^2 C}{12d^2} = -\frac{A}{12\pi d^2}$$



kde

$$A = (\pi \mathcal{N})^2 C$$

je tzv. **Hamakerova konstanta** daného materiálu². Vztah pro disperzní energii dvou koulí o poloměru R je složitější; pro malé vzdálenosti $d \ll R$ je první člen rozvoje

$$E_{\text{London}} = -\frac{AR}{12\pi d}$$

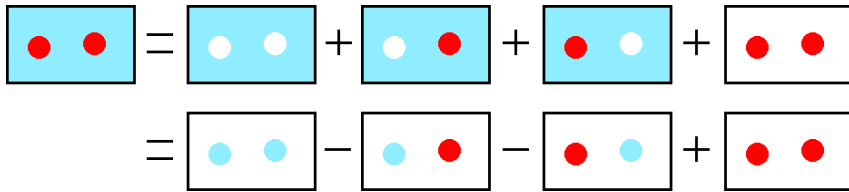
Obdobné aproximace lze napsat pro povrchy různých tvarů.

Při odvození jsme předpokládali, že mezi koloidními částicemi je vakuum. To samozřejmě není pravda – je mezi nimi materiál, který má obecně jinou Hamakerovu konstantu a jiná je i křížová interakce mezi oběma médii,

$$u_{12}(r) = -\frac{C_{12}}{r^6}, \quad A_{12} = \pi^2 \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 C_{12}$$

Uvažujme podle obr. 13.1 dvě částice v prostředí. Jejich **vzájemná** energie, kterou počítáme, je energie, kterou získáme, když tyto částice přiblížíme z nekonečné vzdálenosti.

²Rozlišujte $\mathcal{A}$ = plocha a A = Hamakerova konstanta



Obrázek 13.1: K odvození vztahu pro efektivní Hamakerovu konstantu koloidu v prostředí

Vzájemná energie tedy nezahrnuje energii intrakce jedné částice s prostředím (přenos z vakua do prostředí) ani vlastní kohezní energii prostředí. Zvláštním typem koloidní částice je díra (vakuum) vyříznutá v prostředí. Díru lze pojímat jako „materiál“ o hustotě vzhledem k prostředí $-\mathcal{N}$. Energie dvou děr je tedy dána Hamakerovu konstantou $A = (\pi[-\mathcal{N}])^2 C = \pi^2 \mathcal{N}^2 C$. Energie dvou děr je proto stejná jako dvou koloidů stejné velikosti ve stejné vzdálenosti ve vakuu. Abychom dostali celou interakci, zaplníme nejprve jednu a pak druhou díru; tyto interakce se rovnají mínus interakce koule z materiálu prostředí vs. koloidní částice. Tím máme vše kromě interakce dvou koloidních částic ve vakuu, kterou přičteme nakonec. Hamakerova konstanta pro částici z materiálu 2 v prostředí 1 je tedy

$$A_{1/2} = A_{11} - 2A_{12} + A_{22}$$

Hodnoty konstant C a potažmo A byly pro mnoho látek změřeny a nalezneme je v tabulkách. Pokud neznáme křížové členy A_{12} , pomáháme si **kombinačními pravidly**. Nejjednodušší a často dobře fungující je geometrický průměr,

$$A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}}$$

Potom

$$A_{1/2} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2$$

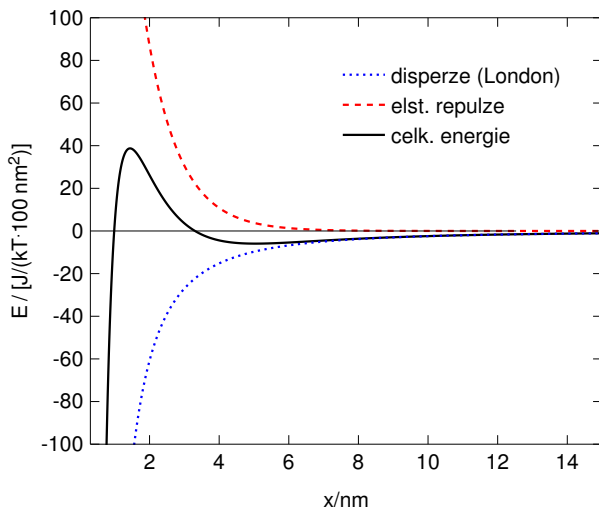
V této aproximaci je Hamakerova konstanta koloidů v prostředí vždy kladná. Obecně to tvrdit nemůžeme, pro běžné materiály v běžných rozpouštědlech to však platí.

Tabulka 13.1: Hamakerovy konstanty látek ve vakuu (vzduchu) a prostředí

látka	prostředí	$A/(10^{-20} \text{ J})$
voda	vzduch	3.7
kovy	vzduch	~ 40
SiO ₂ (amorfní)	vzduch	6.5
pentan	vzduch	3.8
cyklohexan	vzduch	5.2
pentan	voda	0.3
SiO ₂ (amorfní)	voda	0.6–0.8

13.3 Case study: oxid titaničitý ve vodě

Jako příklad uvažujme disperzi oxidu titaničitého ve vodě. Abychom maximálně zjednodušili použitou matematiku, použili jsme nejjednodušší verze vzorců pro rovinná rozhraní. Obrázek 13.2 ukazuje červeně typický průběh elektrostatické repulze (pro potenciál povrchu částice +0.15 V nebo −0.15 V) a modře disperzní přitahování v roztoku solí. Celková interakční energie pro velmi malé vzdálenosti diverguje k záporným hodnotám; to znamená, že pokud se částice přiblíží pod tuto vzdálenost, slepí se (koagulují). Pokud však jsou v roztoku, brání přiblížení energetická bariéra. Zda ji částice překonají, závisí (především) na její výšce. Potřebnou výšku bariéry E^* nejlépe posoudíme, když ji vyjádříme v jednotkách $k_B T$, to je totiž typická hodnota energie jednoho stupně volnosti částic. Čím vyšší bariéra, tím menší pravděpodobnost, že ji částice překonají. Zhruba je



Obrázek 13.2: Ilustrace DLVO teorie pro částice oxidu titaničitěho v roztoku NaCl o koncentraci 0.1 mol dm^{-3} a teplotě 20°C ($A_{\text{TiO}_2, \text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$) s potenciálem povrchu 0.15 V . Je použita nejjednodušší verze pro rovinná rozhraní, energie je vyjádřena v $k_B T$ na plochu 100 nm^2 , tj. případ odpovídá kvalitativně krychličkám o hraně 10 nm

pravděpodobnost dána Boltzmannovou pravděpodobností alias Arrheniovým vztahem,

$$\text{pravděpodobnost} \propto \exp\left(\frac{-E^*}{k_B T}\right)$$

Aby byla pravděpodobnost dostatečně malá (řekněme řádu 1×10^{-10}), musí být E^* alespoň $25 k_B T$.

Pokud bychom zvětšili potenciál povrchu částice (její povrchový náboj), např. změnou pH, zvětší se repulzní část a bariéra vzroste – koloidní systém je stabilnější. Stejný výsledek se získá i snížením iontové síly roztoku (pokud neuvažujeme adsorpci iontů na rozhraní),

protože vzroste Debyeova stínící délka, povrchové náboje jsou méně stíněné a repulze působí na delší vzdálenost. Naopak v koncentrovaných roztocích je repulze neúčinná a disperze koagulují. Sraženina vzniklá reakcí iontů v roztoku obsahuje slepené krystalky, po promytí je však často možné dosáhnout vzniku koloidního roztoku; tomuto postupu se říká peptizace.

Pamatujte

Teorie DLVO vysvětluje stabilitu koloidů v roztoku soutěží dvou sil:

- Nabité povrchy se odpuzují, tato odpudivá síla je však ovlivněna elektrickou dvojvrstvou (stíněním). Energie závisí na vzdálenosti d povrchů jako $\exp(-d/\lambda)$, kde λ je Debyeova stínící délka.
- Všechny částice se přitahují Londonovými (disperzními) silami, které podle tvaru povrchu ubývají se vzdáleností jako $\propto -1/d$ až $\propto -1/d^2$.

Stabilita koloidu se zvýší zvýšením elektrostatického odpuzování:

- zvýšením náboje (v abs. hodnotě), např. změnou pH,
- snížením koncentrace iontů v roztoku (vzroste λ , tj. dosah repulze).

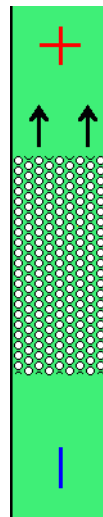
Existují i jiné mechanismy stabilizace (entropická repulze polymerních řetězců, kinetická stabilizace ve velmi viskózním prostředí).

Kapitola 14

Elektrokinetické jevy (jen KOL)

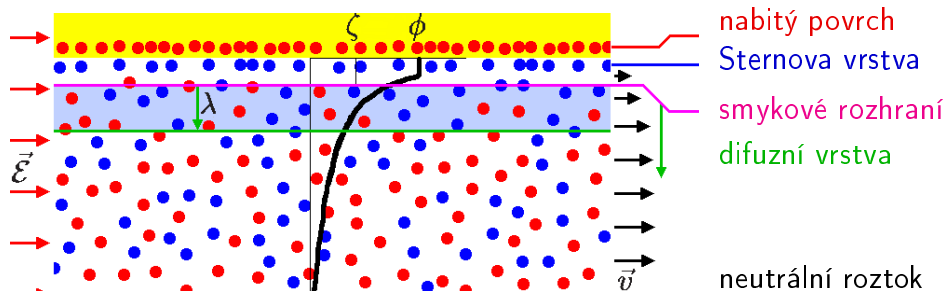
Jako elektrokinetické jevy se označují jevy způsobené interakcí elektrické dvojvrstvy s pohybujícími se ionty či kapalinou.

- Elektroosmóza je pohyb iontového roztoku porézním materiálem pod vlivem elektrického napětí – vzniká tzv. elektroosmotický tok. Pokud zabráníme kapalině se pohybovat, vznikne přetlak – tzv. elektroosmotický tlak, který můžeme převést na rozdíl výšky hladin (elektroosmotickou elevaci).
- Opačným jevem je vznik potenciálu proudění, jestliže kapalinu porézním materiálem protlačujeme. Projeví se jako měřitelné napětí mezi oběma konci trubice.
- Manifestací elektroosmotického principu pro nabitě koloidní částice je elektroforéza – pohyb částic v elektrickém poli.
- Naopak uvedeme-li koloidní částice do pohybu tak, že je necháme sedimentovat, vznikne elektrický potenciál (tzv. sedimentační), případně sedimentační proud.



14.1 Smoluchowského teorie elektroosmózy

Uvažujme nabitý povrch s elektrickou dvojvrstvou. Pokud zapneme elektrické pole rovnoběžně s povrchem, začne se roztok nějakou (malou) rychlostí pohybovat vzhledem k povrchu, viz obr. 14.1. Molekuly těsně u povrchu se nepohybují, se vzdáleností od povrchu



Obrázek 14.1: Schéma elektroosmózy. Při zjednodušeném odvození předpokládáme, že v bleděmodré vrstvě vzroste rychlost kapaliny z 0 na v , zatímco potenciál klesne ze ζ na nulu

rychlost postupně vzrůstá až dosáhne limitní hodnoty v . V objemové fázi již rychlost nevrůstá, protože roztok je elektricky neutrální, veškeré unášení kapaliny vzniká v tenké elektrické dvojvrstvě těsně u povrchu. Nárůst rychlosti je pozvolný, nicméně za účelem kvalitativních úvah si můžeme představit, že jistá část roztoku těsně přiléhající k povrchu je zcela nepohyblivá a od jisté vzdálenosti se roztok začíná pohybovat. Myšlená rovina oddělující tyto dva případy se nazývá **smykové rozhraní** (též pohybové rozhraní, angl. *shear plane* nebo *slipping plane*).

Zkusme odhadnout rychlost pohybu způsobenou aplikací elektrického pole o intenzitě $\mathcal{E}$ rovnoběžně s povrchem. Povrchový náboj (až po smykové rozhraní) nechť je σ . Od smykového rozhraní do objemové fáze pokračuje difuzní (Gouyova–Chapmanova) vrstva. V ní jsou shromážděny protionty v průměrné vzdálenosti λ (Debyeova stínící délka); protože celek je elektroneutrální, je náboj protiontů $-\sigma$. Na jednotku plochy smykového rozhraní působí smyková síla (tangenciální napětí) $\sigma\mathcal{E}$ (bez znaménka). Zjednodušeně si představme, že síla působí v (průměrné) vzdálenosti λ od povrchu a že rychlost narůstá rovnoměrně od smykového rozhraní po rovinu ve vzdálenosti λ od něj. Gradient rychlosti

je v/λ . Obě veličiny dosadíme do definice smykové viskozity

$$\eta = \frac{\text{smyková síla}}{\text{gradient rychlosti}}$$

a máme

$$\eta = \frac{\sigma \mathcal{E}}{v/\lambda} \quad (14.1)$$

předpokládající, že viskozita nezávisí na vzdálenosti od rozhraní.

Místo povrchového náboje je užitečné pracovat s elektrickým potenciálem na smykovém rozhraní. Tento potenciál se nazývá **zeta-potenciál** (ζ -potenciál). Zjednodušeně je to potenciál koloidní částice včetně několika vrstev vody s ionty okolo, které se při pohybu částice nestrhávají s sebou.

Již jsme se zmínili, že elektrickou dvojvrstvu si lze představit jako kondenzátor o kapacitě $C = \varepsilon/\lambda$ (ε je permitivita prostředí) na jednotku plochy rozhraní. Proto platí (podle vzorečku $Q = CU$, kde místo náboje Q je povrchový náboj σ , kapacita C je taktéž na jednotku plochy a napětí značíme ζ , ne U)

$$\sigma = C\zeta = \frac{\varepsilon\zeta}{\lambda}$$

Po dosazení dostaneme **Smoluchowského rovnici**

$$v = \frac{\varepsilon \mathcal{E}}{\eta} \zeta \quad (14.2)$$

Všimněte si, že výsledná rychlost elektroosmózy nezávisí na λ ; to naznačuje, že vzorec bude platit i při rigoróznějším postupu odvození, kdy budeme uvažovat realistický model dvojvrstvy (v principu pak kromě zeta-potenciálu dostaneme i průběh rychlosti na vzdálenosti a přesnou pozici smykového rozhraní, což není experimentálně dostupná veličina).

Nechť náš elektroosmotický experiment probíhá v kapiláře o průřezu $\mathcal{A}$; v porézním materiálu si představte součet průřezů všech pórů. Elektrický proud je podle Ohmova zákona

$$I = \mathcal{A}\mathcal{E}\kappa$$

kde κ je konduktivita roztoku. Objemový průtok způsobený elektroosmózou je

$$\frac{dV}{d\tau} = v\mathcal{A}$$

Po dosazení za v vyjde

$$\frac{dV/d\tau}{I} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta\kappa} \quad (14.3)$$

Rov. (14.2) platí i pro elektroforézu, jsou-li koloidní částice dost velké a dost daleko od sebe; přesněji pokud $R \gg \lambda$ (kde R je poloměr částice). Pak ale v je rychlost částic, která nezávisí na jejich velikosti.

Rov. (14.2) a především (14.3) obsahuje snadno měřitelné veličiny, a proto se používá k vyhodnocení zeta-potenciálu z měření. Lze říci, že tato rovnice prakticky definuje zeta-potenciál, protože povrchový náboj resp. kapacita dvojvrstvy jsou experimentálně špatně dostupné veličiny.

Povrchový náboj proteinů, které typicky obsahují kyselé i zásadité skupiny, lze vhodnou změnou pH vynulovat (tzv. izoelektrický bod). Pak také $\zeta = 0$ a tyto částice se při elektroforéze nepohybují. Takový protein se nejlépe svinuje, protože náboj na povrchu naopak způsobuje odpuzování částí proteinu a rozvinutí.

14.2 Vztah mezi iontovou vodivostí a elektroforézou

Uvažujme koloidní částici o poloměru R s celkovým nábojem $q = 4\pi R^2\sigma$. Po dosazení za σ do (14.1) vypočteme rychlost částice způsobenou elektrickým polem o intenzitě $\mathcal{E}$

$$v = \frac{\lambda}{4\pi R^2\eta} q\mathcal{E}$$

Rychlost závisí na tloušťce elektrické dvojvrstvy λ , vzorec platí pro $\lambda \ll R$. Jaká by byla rychlost stejně nabitě částice v neiontovém roztoku, resp. pro $\lambda \gg R$ (to je typické pro malé ionty)? Síla působící na částici je $q\mathcal{E}$, rychlost v prostředí o viskozitě η je podle Stokesova vzorce

$$v = \frac{1}{6\pi R\eta} q\mathcal{E}$$

V obou případech se částice pohybují ve směru pole, výraz je však jiný. V prvním případě závisí rychlost na tloušťce dvojvrstvy – čím tenčí (v koncentrovanějším roztoku), tím je rychlost menší (a je také menší zeta-potenciál). Lze to interpretovat tak, že nabitá koloidní částice neinteraguje s elektrickým polem přímo, protože je stíněna dvojvrstvou – je to náboj protiiontů ve dvojvrstvě, na který působí elektrické pole. V druhém případě si lze buď představit, že na ion působí elektrická síla přímo, nebo že náboj iontu je stíněn dvojvrstvou, pro kterou platí $\lambda \gg R$. Obě představy jsou stejně oprávněné a vedou ke stejnému výsledku.

Pamatujte

- Smykové rozhraní je myšlená plocha oddělující nepohyblivý roztok u rozhraní či povrchu koloidu od pohybujícího se roztoku.
- Elektrický potenciál na smykovém rozhraní se jmenuje zeta-potenciál.
- Elektroosmotický či elektroforetický jev je způsoben interakcí elektrického pole s protiionty v difuzní (Gouyově–Chapmanově) vrstvě, nikoliv přímo s nábojem částice, který je odstíněn. Rychlost pohybu (koloidní částice resp. kapaliny vzhledem k povrchu) je úměrná zeta-potenciálu.

Kapitola 15

Kinetická teorie plynů (jen MIKRO)

Kinetická teorie plynů vychází z představy atomů nebo molekul, které se pohybují prostorem a občas se srazí. 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 odpuzivými ani přitažlivými silami. To je dobrý předpoklad pro van der Waalsovy interakce ubývající jako r^{-6} . Naopak v plazmatu ubývá energie volných iontů a elektronů se vzdáleností jako r^{-1} , a proto je teorie plazmatu složitější, viz obr. 6.4.
- 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). Tento předpoklad se často rozšiřuje na měkké potenciály, my to však činit nebudeme.
- Pro výpočet tlaku budeme používat stavovou rovnici ideálního plynu.

Naším prvním výpočtem v kinetické teorii plynů bylo odvození stavové rovnice ideálního plynu z mechaniky bodových atomů uzavřených v nádobě a interpretace teploty jako míry kinetické energie molekul, viz odd. 4.1.

15.1 Maxwelllovo–Boltzmannovo rozdělení 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 $dx_1 dy_1 dz_1$ se souřadnicemi v intervalu $[x_1, x_1 + dx_1)$, $[y_1, y_1 + dy_1)$ a $[z_1, z_1 + dz_1)$ a zároveň
- s rychlostmi v intervalu $[v_{1x}, v_{1x} + dv_x)$, $[v_{1y}, v_{1y} + dv_y)$, $[v_{1z}, v_{1z} + dv_z)$,
- a stejně pro molekuly 2, 3, ..., N ,

je úměrná Boltzmannovu faktoru (4.12)

$$\begin{aligned} & \exp\left(-\frac{E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(\frac{-E_{\text{pot}}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1 v_{1x}^2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1 v_{1y}^2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1 v_{1z}^2}{k_B T}\right) \dots \end{aligned}$$

Pravděpodobnost je vyjádřena jako součin, protože jednotlivé složky kinetické energie $\frac{1}{2}m_1 v_{1x}^2$, $\frac{1}{2}m_1 v_{1y}^2$ atd. jsou nezávislé navzájem i na potenciální energii. Proto pravděpodobnost, že x -ová složka rychlosti částice 1 je v intervalu $[v_{1x}, v_{1x} + dv_x)$, je úměrná

$$\exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1 v_{1x}^2}{k_B T}\right)$$

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 rozdě-

lení¹ $f_x(v_x)dv_x$ udávalo přímo pravděpodobnost, že rychlost ve směru x je v intervalu $[v_x, v_x + dv_x)$. Pak platí normalizační podmínka

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_x(v_x)dv_x = 1$$

tj. pravděpodobnost, že rychlost je jakákoliv (kdekoliv v intervalu $(-\infty, +\infty)$), je jedna. Takto normalizovaná funkce se nazývá **hustota pravděpodobnosti**. Podle Gaussova integrálu (4.11) snadno najdete, že

$$f_x(v_x) = \sqrt{\frac{m_1}{2\pi k_B T}} \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1 v_{1x}^2}{k_B T}\right)$$

Ti, kdo dobře poslouchali přednášky z matematické statistiky, si jistě všimli, že $f_x(v_x)$ není nic jiného než Gaussovo rozdělení se směrodatnou odchylkou $\sigma = k_B T/m$.

Funkce $f_x(v_x)$ je pro dvě teploty vynesena na obr. 15.1 vlevo. Ze zvyšující teplotou se distribuce rozšiřuje, neboť stoupá zastoupení vyšších rychlostí.

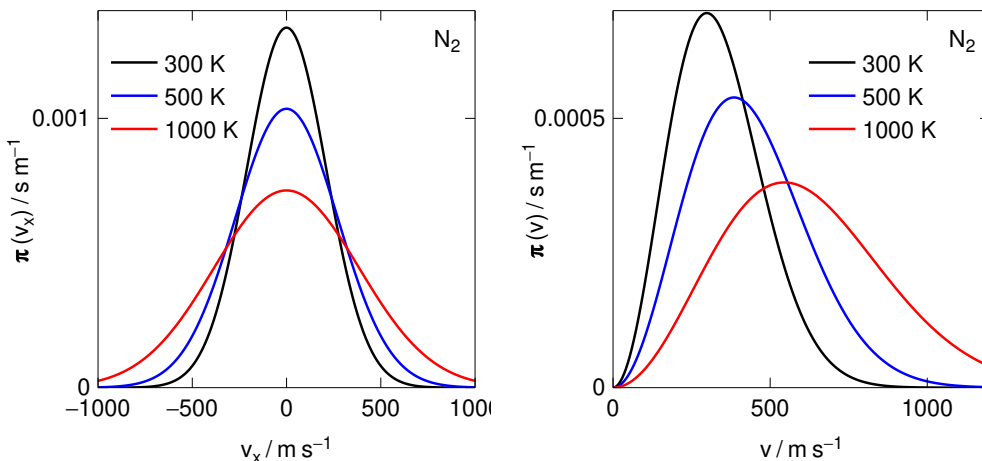
Rozdělení na tři kartézské složky se někdy hodí, častěji nás ale zajímá, jaká je pravděpodobnost, že rychlost $v = |\vec{v}|$ je v intervalu $[v, v + dv)$; formálně je tato pravděpodobnost rovna $f(v)dv$, kde $f(v)$ je hledaná jednorozměrná distribuční funkce definovaná pro $v \geq 0$. Pravděpodobnost získáme integrací přes slupku $[v, v + dv)$:

$$f(v)dv = \int_{|\vec{v}'| \in [v, v+dv)} f_x(v'_x) f_x(v'_y) f_x(v'_z) d\vec{v}' = \int_{|\vec{v}'| \in [v, v+dv)} \left(\frac{m_1}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1 v'^2}{k_B T}\right) d\vec{v}'$$

Integruje se proto přes konstantu a objem slupky $4\pi v^2 dv$. Výsledek je

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m_1}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-\frac{1}{2}m_1 v^2}{k_B T}\right) \quad (15.1)$$

¹Také se používají termíny (pravděpodobnostní) rozložení či distribuce.



Obrázek 15.1: Maxwelllovo–Boltzmannovo rozdělení rychlostí pro argon za různých teplot. **Vlevo:** hustota pravděpodobnosti nalezení složky v_x rychlosti, **vpravo:** hustota pravděpodobnosti nalezení rychlosti v

Závislost $f(v)$ je na obr. 15.1 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 **Maxwelllovo–Boltzmannovo rozdělení**.

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 (kapalně hélium), čím silnější je interakce (krystal) a čím nižší je teplota.

15.1.1 Průměrné rychlosti molekul

Zajímají nás statické vlastnosti rozdělení, zejména různě středované rychlosti.

Střední rychlost molekul

Střední rychlost molekul $\bar{v}$ je dána průměrem přes všechny molekuly

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i \quad (15.2)$$

My však pracujeme s pravděpodobností: $f(v)dv$ je pravděpodobnost, že rychlost je v intervalu $(v, v + dv)$. Znásobením v tedy získáme příspěvek ke střední rychlosti od všech molekul v daném intervalu rychlostí. Sečtením (integrací) dostaneme střední rychlost

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (15.3)$$

Dosazením za $f(v)$ z rovnice (15.1) dostaneme

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^3 dv = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (15.4)$$

Při budování kinetické teorie plynů budeme tuto střední rychlost často používat.

Nejpravděpodobnější rychlost molekul

Jako nejpravděpodobnější rychlost molekul, v_{nejpr} , je definována rychlost, která odpovídá maximu hustoty pravděpodobnosti. Získáme ji tedy z podmínky

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

Zkuste si sami zderivovat a vyřešit rovnici. Mělo by vám vyjít

$$v_{\text{nejpr}} = \left(\frac{2k_{\text{B}}T}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} \quad (15.5)$$

Střední kvadratická rychlost molekul

Střední kvadratickou rychlostí molekul rozumíme odmocninu ze střední hodnoty kvadrátů rychlostí. Platí tedy

$$v_{\text{kv}}^2 = \overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv \quad (15.6)$$

Dosazením za $f(v)$ z rovnice (15.1) dostaneme pro střední kvadratickou rychlost

$$v_{\text{kv}} = \left(\overline{v^2} \right)^{1/2} = \left[4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_{\text{B}}T} \right) v^4 dv \right]^{1/2} = \left(\frac{3k_{\text{B}}T}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad (15.7)$$

Všude tam, kde závisí makroskopická veličina na čtverci rychlosti molekul (např. kinetické energie), je její hodnota určena střední hodnotou čtverců rychlosti $\overline{v^2}$, nikoli čtvercem střední rychlosti $(\bar{v})^2$.

Střední relativní rychlost molekul

Rychlost, kterou se molekuly k sobě přibližují nebo vzdalují, se nazývá relativní rychlost. Střední relativní rychlost $\bar{v}_{\text{rel}}$ je rovna

$$\bar{v}_{\text{rel}} = \int |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f_x(v_{1x}) f_x(v_{1y}) f_x(v_{1z}) f_x(v_{2x}) f_x(v_{2y}) f_x(v_{2z}) dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} dv_{2x} dv_{2y} dv_{2z}$$

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

$$\bar{v}_{\text{rel}} = \sqrt{2} \bar{v} \quad (15.8)$$

Stejný výsledek lze dostat, jestliže si uvědomíme, že pravděpodobnostní rozdělení vzájemné rychlosti dvou molekul (v každé souřadnici) je také Gaussovo s dvojnásobným rozptylem, tedy směrodatnou odchylkou $\sqrt{2}\sigma$. Z toho okamžitě plyne (15.8). Střední relativní rychlost se uplatňuje především při popisu molekulárních srážek a důsledků z nich plynoucích.

Rychlost zvuku

Zvuk v plynu je na mikroskopické úrovni důsledkem pohybu molekul, proto nepřekvapí, že rychlost zvuku je řádově rovná střední rychlosti molekul. Platí

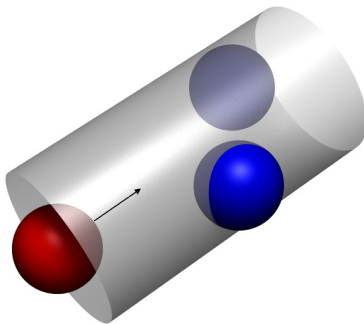
$$v_{\text{zvuk}} = \left(\frac{\kappa k_{\text{B}} T}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{\kappa R T}{M} \right)^{1/2}$$

kde $\kappa = C_p/C_V$ je adiabatický poměr; pro vzduch $\kappa = 1.4$. Např. za teploty 25°C je rychlost zvuku ve vzduchu rovna 346 m s^{-1} zatímco $\bar{v} = 467 \text{ m s}^{-1}$ (průměr přes dusík, kyslík a argon).

15.2 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. 15.2. Zároveň budeme předpokládat, že plyn je tak řídký (a srážky tak málo četné), že můžeme použít stavovou rovnici ideálního plynu.

Střední volná dráha molekuly $\bar{L}$ 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 $\bar{v}$, potom za jednotku času se srazí se všemi molekulami, jejichž středy se nacházejí ve válci o objemu $\pi\sigma^2\bar{v}$. Počet těchto molekul (a tedy i srážek) je $\mathcal{N}\pi\sigma^2\bar{v}$, a to za



Obrázek 15.2: 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

předpokladu, že se ostatní molekuly nepohybují. Protože však i všechny ostatní molekuly se pohybují, musíme uvažovat střední relativní rychlost molekul. Pro počet srážek pak dostaneme vztah

$$r_1 = \mathcal{N}\pi\sigma^2\bar{v}_{\text{rel}} = \sqrt{2}\mathcal{N}\pi\sigma^2\bar{v} \quad (15.9)$$

Střední volná dráha molekuly $\bar{L}$ je tedy

$$\bar{L} = \frac{\bar{v}}{r_1} = \frac{\bar{v}}{\sqrt{2}\mathcal{N}\pi\sigma^2\bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2}\mathcal{N}\pi\sigma^2} = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2pN_A} \quad (15.10)$$

kde jsme použili stavovou rovnici ideálního plynu ve tvaru $\mathcal{N} = N_A p / (RT)$. 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 dvě molekuly:

$$r_{\text{celk}} = \frac{r_1\mathcal{N}}{2} = \frac{\sigma\mathcal{N}^2\bar{v}}{\sqrt{2}} \quad (15.11)$$

Dosazením za střední rychlost $\bar{v}$ ze vztahu (15.4) dostaneme

$$r_{\text{celk}} = \frac{\sigma \mathcal{N}^2 \bar{v}}{\sqrt{2}} = 2\sigma \left(\frac{p}{k_{\text{B}}T} \right)^2 \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{\pi m}} \quad (15.12)$$

Z posledního vztahu je patrné, že počet vzájemných srážek molekul plynu je při dané teplotě úměrný druhé mocnině tlaku, zatímco střední volná dráha molekuly (15.10) je nepřímo úměrná tlaku.

15.3 Knudsenova efuze a difuze

15.3.1 Knudsenova efuze do vakua

O Knudsenově efuzi mluvíme, jestliže plyn uniká malým otvorem do vakua; plyn je přitom tak zředěný, že se při průletu štěrbinou molekuly téměř nesrážejí. To znamená, že střední volná dráha je za daného tlaku a teploty mnohem větší než rozměry otvoru d . Zavádí se tzv. Knudsenovo číslo

$$\text{Kn} = \frac{\bar{L}}{d}$$

kde $\bar{L}$ je střední volná dráha a d velikost otvoru (příp. póru, štěrbinu). Potom ke Knudsenově efuzi dochází pro $\text{Kn} \gg 1$.

Knudsenova cela je zařízení s vyhřívanou komůrkou a otvorem či štěrbinou (může být vybavena závěrkou), ze které unikají molekuly látky. Vznikají tak molekulové paprsky, které lze použít třeba k napařování tenkých vrstev v metodě MBE (*molecular beam epitaxy*). Na principu Knudsenovy efuze je možné stanovit tlak nasycených par málo těkavých látek tak, že stanovíme rychlost úbytku látky při dané teplotě a ze vzorce (viz níže) vypočteme tlak.

Přibližně lze odhadnout tok molekul štěrbinou (počet částic za jednotku času na jednotku průřezu výstupní štěrbinu) jednoduše: je to součin rychlosti molekul (použijeme

např. střední rychlost) a číselné hustoty,

$$J \approx \bar{v}\mathcal{N} \approx \frac{p}{\sqrt{mk_{\text{B}}T}}$$

Při přesnějším odvození musíme integrovat přes Maxwelllovo–Boltzmannovo rozdělení. Přitom stačí uvažovat složku rychlosti v_x kolmou k otvoru (složky v_y a v_z jsou nezávislé a na rychlost úniku nemají vliv):

$$\begin{aligned} J &= \mathcal{N} \int_0^\infty v_x \boldsymbol{\pi}(v_x) dv_x = \mathcal{N} \int_0^\infty v_x \sqrt{\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T}} \exp\left(-\frac{v_x^2 m}{2k_{\text{B}}T}\right) dv_x = \mathcal{N} \sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{2\pi m}} dv_x \\ &= \frac{\mathcal{N}\bar{v}}{4} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_{\text{B}}T}} \end{aligned} \quad (15.13)$$

Ze vzorce plyne, že těžší molekuly unikají pomaleji (Grahamův zákon), jsou totiž pomalejší.

Příklad. Knudsenova cela s arsenem je zahřáta na 220 °C, průměr výstupního kruhového otvoru je 4 mm. V parách je As₄.

1. Jsou splněny předpoklady Knudsenovy efuze?
2. Kolik atomů emituje cela za sekundu?
3. Za jak dlouho se deponuje monomolekulární vrstva As₄ na terčiku ve vzdálenosti 10 cm?

Kolizní průměr As₄ odhadněte z hustoty ($\rho = 5.73 \text{ g cm}^{-3}$) a molární hmotnosti ($M = 74.9 \text{ g mol}^{-1}$). Konstanty Antoineovy rovnice [$\log_{10}(p/\text{Pa}) = A - B/(T + C)$] pro As jsou $A = 12.84$, $B = 6460$, $C = -50.1 \text{ K}$.

Řešení.

1. Velikost (průměr) molekuly As₄ je řádově

$$\begin{aligned} d &= \left(\frac{m}{\rho}\right)^{1/3} = \left(\frac{M/N_{\text{A}}}{\rho}\right)^{1/3} = \left(\frac{4 \times 74.9 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{5.73 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}}\right)^{1/3} \\ &= 4.43 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

Tlak spočteme z Antoineovy rovnice:

$$p = 10^{A-B/(T+C)} \text{ Pa} = 0.0182 \text{ Pa}$$

Střední volná dráha je

$$\bar{L} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}(\pi d^2)p} = 0.43 \text{ m}$$

To je mnohem víc než velikost otvoru (4 mm), a proto lze použít vztahy pro Knudsenovu efuzi.

2. Tok podle (15.13) je

$$\begin{aligned} J &= \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \\ &= \frac{0.0182 \text{ Pa}}{\sqrt{2\pi \times (4 \times 74.9 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 493 \text{ K}}} \\ &= 1.25 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

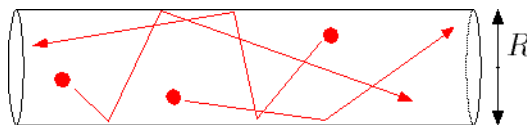
Z otvoru o poloměru $r = 2 \text{ mm}$ proteče (atomů za sekundu)

$$j = \frac{dN}{d\tau} = J\pi r^2 = 1.56 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

3. Molekula As_4 má plochu (řádově) d^2 . Předpokládejme cílovou plochu $\mathcal{A} = l^2$ (prostorový úhel 1 steradián), k jejímu pokrytí je třeba $N = \mathcal{A}/d^2$ molekul. Čas potřebný k depozici monomolekulární vrstvy je

$$\frac{N}{j} \doteq 30 \text{ s}$$





Obrázek 15.3: Knudsenova difuze ve válcovém póru. Osou válce je $\hat{y}$

15.3.2 Knudsenova difuze (Knudsenův tok)

Máme-li porézní materiál vyplněný kapalinou nebo plynem pod dostatečně velkým tlakem, aby střední volná dráha byla podstatně *menší* než velikost pórů ($\text{Kn} \ll 1$), řešíme problém difuze látky v tomto materiálu v zásadě pomocí Fickových zákonů s uvažováním tvaru a konektivity pórů.

Je-li však naopak plyn řídký a/nebo póry malé, takže molekuly narážejí mnohem častěji do stěn pórů než do sebe navzájem ($\text{Kn} \gg 1$), mluvíme o **Knudsenově difuzi** či **Knudsenově toku** a musíme postupovat jinak. Částice naráží především do stěn, přičemž mezi nárazy se pohybuje rovnoběžně přímočaře. Při odrazu může dojít ke dvěma mezním případům:

- částice se odrazí jako pružná koule (kulečnicková koule od mantinelu),
- částice se termalizuje, tj. její nová rychlost bude dána Maxwellovým–Boltzmannovým rozdělením při dané teplotě stěny. Takové stěně se říká **Knudsenova stěna**.

Skutečné stěny jsou někde mezi těmito dvěma extrémy. Čím je stěna drsnější, tím blíže je ideální Knudsenově stěně. Také záleží na molární hmotnosti – lehké helium se od stěny z těžších prvků odrazí spíš pružně.

Knudsenovu difuzi lze využít ke zkoumání vlastností porézního materiálu (velikost a konektivita pórů).

Válcový (cylindrický) pór o poloměru R je asi nejjednodušším modelem pórezního materiálu, viz obr. 15.3. Necht' jeho stěna je ideální Knudsenova. Zvolme si za jednotku času poměr $t_0 = R/\bar{v}$. Při výpočtu difuzního koeficientu začneme v $r(0) = 0$ a počítáme

$\langle r(t)^2 \rangle$. Za jednotku času máme v průměru řádově (představte si, že částice letí pod úhlem 45°) $\langle r(t_0)^2 \rangle = R^2$, za čas t (to je t/t_0 těchto jednotek času) pak $\langle r(t)^2 \rangle = R^2 t/t_0 = t R \bar{v}$. Platí proto $D \approx R \bar{v}$ (řádově). Přesnějším výpočtem (viz Dodatek A.7) vyjde koeficient Knudsenovy difuze ve válcovém póru

$$D = \frac{\pi}{6} R \bar{v}$$

15.4 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.

15.4.1 Viskozita

Viskozita (vnitřní tření, přesněji tzv. **smyková viskozita**²), 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 různou rychlostí, působí brzdící síla f úměrná stykové ploše $\mathcal{A}$ a gradientu rychlosti proudění ve směru kolmém k vrstvám. Konstantu úměrnosti η nazýváme dynamickou viskozitou³

$$f = -\eta \mathcal{A} \frac{dv_x}{dy} \quad (15.14)$$

Základní jednotkou dynamické viskozity je Pa s.

²Tzv. objemovou viskozitou, která popisuje odezvu (diagonální složky tenzoru napětí) na stlačování či expanzi, se nebudeme zabývat.

³Kapaliny, které se neřídí vztahem (15.14), tj. dynamická viskozita není konstantou, ale závisí např. na gradientu rychlosti, se označují jako nenewtonovské.

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 bržděn a naopak.

Pro odvození příslušné brzdné síly vyjdeme z představy, že plyn proudí po horizontální rovině desce (viz obr 15.4). 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 dv_x/dy . 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 $y + \bar{L}$ od desky, přenáší hybnost $m(v_x + \bar{L} dv_x/dy)$. Podobně molekula přicházející z nižší vrstvy ve vzdálenosti $y - \bar{L}$ od desky přináší do myšlené roviny hybnost $m(v_x - \bar{L} dv_x/dy)$. Počet těchto molekul, přicházejících v důsledku tepelného neuspořádaného pohybu za čas $d\tau$ v každém z obou uvedených směrů, je podle (15.13) roven $\frac{1}{4}\bar{v}\mathcal{A}\mathcal{N}d\tau$. Výslednou změnu hybnosti ve směru proudění dP_x dostaneme jako rozdíl těchto dvou efektů

$$\begin{aligned} dP_x &= \frac{1}{4}\mathcal{N}\bar{v}Am \left[v - \bar{L} \left(\frac{dv_x}{dy} \right) \right] d\tau - \frac{1}{4}\mathcal{N}\bar{v}Am \left[v + \bar{L} \left(\frac{dv_x}{dy} \right) \right] d\tau \\ &= -\frac{1}{2}\mathcal{N}\bar{v}Am\bar{L} \left(\frac{dv_x}{dy} \right) d\tau \end{aligned}$$

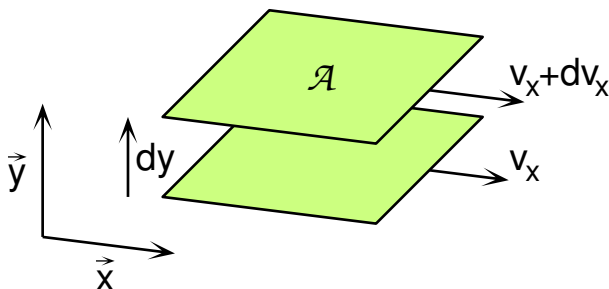
Podle druhého Newtonova zákona je síla rovna časové změně hybnosti, a tudíž

$$f = \frac{dP_x}{d\tau} = -\frac{1}{2}\mathcal{N}\bar{v}Am\bar{L} \frac{dv_x}{dy} \quad (15.15)$$

Porovnáním se vztahem pro brzdnu sílu (15.14) dostaneme pro dynamickou viskozitu výraz

$$\eta = \frac{1}{2}\mathcal{N}\bar{v}m\bar{L} = \frac{1}{2}\varrho\bar{v}\bar{L} \quad (15.16)$$

kde ϱ je hustota.



Obrázek 15.4: K odvození viskozity plynů

Teplotní závislost dynamické viskozity dostaneme dosazením do vztahu (15.16) za $\bar{L}$ a $\bar{v}$

$$\eta = \frac{2}{3\sigma^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi^3}} = \frac{2}{3\pi N_A \sigma^2} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}} \quad (15.17)$$

Z této rovnice vyplývá, že viskozita plynu při nízkých tlacích roste s druhou odmocninou teploty a nezávisí na tlaku. Druhé tvrzení není úplně intuitivní; nižší tlak sice znamená řidší plyn a proto menší přenesenou hybnost, ale zároveň delší volnou dráhu – ta menší hybnost se přenese na delší vzdálenost.

Uvedený postup byl spíše kvalitativní. Přesnějším postupem získali S. Chapman a D. Enskog pro dynamickou viskozitu řídkého plynu z tuhých koulí vztah

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \varrho \bar{v} \bar{L} \quad (15.18)$$

Pro realističtější modely (měkké potenciály) dochází k dalším odchylkám, 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.

15.4.2 Difuze

Difuzi jsme probírali obecně v odd. 5.1. Zde před námi leží úkol odvodit alespoň kvalitativní vztah pro koeficient difuze. Omezíme se na autodifuzi, tj. difuzi částic v tekutině z částic stejného druhu. Ve směsi jsou úvahy složitější⁴.

Částice po srážce letí v průměru dobu $\tau_1 = \bar{L}/\bar{v}$, než narazí na další částici. Za tuto dobu urazí vzdálenost $\bar{L}$. Budeme předpokládat, že směr po srážce je zcela náhodný. Do rovnice (5.6), $\langle r^2 \rangle = 6D\tau$, dosadíme $r := \bar{L}$ a $\tau := \tau_1$:

$$\bar{L}^2 = 6D\tau_1 = \frac{6D\bar{L}}{\bar{v}} \Rightarrow D = \frac{1}{6}\bar{L}\bar{v} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{(k_B T)^3}{\pi m}} \frac{1}{p\sigma} \quad (15.19)$$

Jistě tušíte, že v odvození jsou nepřesnosti, např. částice po odrazu nemají zcela náhodný směr a měli bychom integrovat přes úhly. To provedli Chapman a Enskog pro tuhé koule a dostali

$$D = \frac{3\pi}{16}\bar{L}\bar{v}$$

Difuzivita klesá s rostoucí hustotou či tlakem a klesá s rostoucí hmotností částic (separace izotopů v těžším plynu)

15.4.3 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost je schopnost objektu vést samovolně teplo z teplejší části na studenější. Vektor toku tepla, $\vec{J}_Q$, udává množství tepla, které proteče jednotkovou plochou za jednotu času. V SI se měří v $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} = \text{W m}^{-2}$.

⁴Totíž aplikujeme-li obdobný postup na složky směsi, zjistíme po sečtení složek, že v naší směsi je „vitr“, tj. konvekce, kterou je nutno odstranit

Tok tepla ve štěrbině

Uvažujme úzkou štěrbinu vyplněnou plynem. Vzdálenost desek nechť je Δz , horní deska nechť je o ΔT teplejší než spodní, přičemž $\Delta T \ll T$. Je-li štěrbina dost úzká, molekuly se nesrážejí a letí volně z jedné stěny na druhou. Plyn je tedy v Knudsenově režimu, $\text{Kn} = \bar{L}/\Delta z \gg 1$. Tok tepla proto nezávisí na vzdálenosti mezi deskami (tloušťce štěrby) Δz . Předpokládejme dále, že obě stěny jsou ideální Knudsenovy stěny, zpět odražená částice má tedy teplotu (přesněji rychlost v průměru odpovídající teplotě) dané stěny. Podle (15.13) teče směrem nahoru $J = \mathcal{N}\bar{v}/4$ částic na jednotku plochy za jednotku času. Na horní desce se tyto částice ohřejí, spotřebuje se tedy teplo $J C_{V,1} \Delta T$ (na jednotku plochy za jednotku času), kde $C_{V,1} = C_{V,m}/N_A$ je izochorická tepelná kapacita jedné molekuly. Stejné množství částic teče dolů a ohřeje spodní desku, celkem tedy je tepelný tok roven

$$J_Q = 2J C_{V,1} \Delta T$$

Po dosazení (a s formálním znaménkem):

$$J_Q = -2J C_{V,1} \Delta T = -\frac{1}{2} \mathcal{N} \bar{v} C_{V,1} \Delta T = -\mathcal{N} C_{V,1} \sqrt{\frac{2}{\pi} \frac{RT}{M}} \Delta T \quad (15.20)$$

Součin $\mathcal{N} C_{V,1} = c C_{V,m}$ (kde c = látková koncentrace) je vlastně objemová tepelná kapacita.

Tepelná vodivost plynu v objemové fázi

Koeficient (součinitel) tepelné vodivosti λ , méně přesně jen „tepelná vodivost“, je definovaný vztahem

$$\vec{J}_Q = -\lambda \vec{\nabla} T$$

kde $\vec{J}_Q$ je tok tepla a $\vec{\nabla} T$ gradient teploty. Jednotka koeficientu tepelné vodivosti je $[\lambda] = \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Představme si dostatečně širokou štěrbinu, $\text{Kn} \ll 1$. Rozdělíme si ji na vrstvičky tloušťky $\bar{L}$ a aplikujeme na každou vrstvičku výše uvedený výsledek (15.20). Je to samozřejmě přibližná představa, skutečná hodnota se bude poněkud (ale ne řádově) lišit. Protože pro takto velmi tenké vrstvy již tok tepla nezávisí (přestává záviset) na tloušťce, pouze ve výše uvedených vzorcích nahradíme $\Delta T \rightarrow \Delta T \bar{L} / \Delta z$ (kde gradient teploty je $\vec{\nabla} T = \Delta T / \Delta z$). Tok tepla je samozřejmě skrz celou tlustou štěrbinu stejný. Porovnáním s definicí tepelné vodivosti, $\vec{J}_Q = -\lambda \vec{\nabla} T$, dostaneme

$$\lambda = \frac{-J_Q}{\Delta T / \Delta z} = \frac{1}{2} \mathcal{N} \bar{v} C_{V,1} \bar{L} = \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \frac{C_{V,1}}{\sigma}$$

Přesný výsledek (Chapman–Enskog) pro tuhé koule v limitě nízkých hustot je

$$\lambda = \frac{25\pi}{64} \mathcal{N} \bar{v} C_{V,1} \bar{L} = \frac{25}{32} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} \frac{C_{V,1}}{\sigma} \quad (15.21)$$

kde ovšem $C_{V,1} = \frac{3}{2} k_B$, viz (4.2).

Příklad. (a) Vypočítejte tepelnou vodivost vzduchu (kolizní průřez $d = 3.7 \text{ \AA}$) při 25°C a srovnajte s experimentální hodnotou $0.026 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Tepelnou kapacitu vypočítejte z ekvipartičního principu. (b) Opakujte výpočet pouze s translační částí tepelné kapacity.

Řešení. Střední molární hmotnost vzduchu je $M = 29 \text{ g mol}^{-1}$, tepelná kapacita (dusík a kyslík jsou lineární molekuly) je $C_{V,m} = \frac{5}{2} R$ (případně $\frac{3}{2} R$, uvažujeme-li jen translaci), kolizní průřez je $\pi d^2 = 4.3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$. Tepelná vodivost je podle (15.21)

$$\lambda = \frac{25\pi}{64} \mathcal{N} \bar{v} C_{V,1} \bar{L} = \frac{25}{32} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} \frac{C_{V,1}}{\sigma} = \frac{25}{32} \sqrt{\frac{\pi R T}{M}} \frac{C_{V,m}}{N_A \sigma} = \begin{cases} 0.0325 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} & \text{(a)} \\ 0.0195 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} & \text{(b)} \end{cases}$$

Vidíme, že experimentální hodnota je mezi (a) a (b). Patrně se tedy při srážkách molekul přenáší jen část rotační energie. ■

Tabulka 15.1: Vlastnosti tepelné vodivosti pro oba extrémy, širokou a úzkou štěrbinu

objemová fáze (široká štěrbina)	Knudsenův režim (úzká štěrbina)
λ nezávisí na hustotě resp. tlaku (pro měkké molekuly poněkud závisí)	tok tepla úměrný hustotě
$\lambda \propto 1/m^{1/2}$ (těžší molekuly letí pomaleji)	$\text{tok} \propto 1/m^{1/2}$
$\lambda \propto 1/\sigma$ (protože $\bar{L} \propto 1/\sigma$)	tok nezávisí na σ , $\bar{L}$ (molekuly se nesrážejí)
$\lambda \propto C_{V,m}$ (ale vibrační a rotační část méně)	$\lambda \propto C_{V,m}$ (závisí na vlastnostech stěny)
$\propto \sqrt{T}$ (exponent bývá vyšší než 1/2 z důvodu měkkosti potenciálu a závislosti $C_V(T)$)	$\propto \sqrt{T}$

Štěrbina konečné velikosti

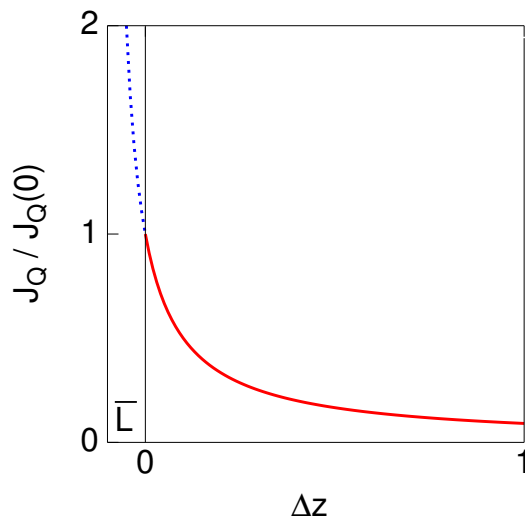
Pro širokou štěrbinu je tok tepla roven $J_Q = -\lambda\Delta T/\Delta z$, pro úzkou $J_Q = -\lambda\Delta T/\bar{L}$. Nejjednodušším interpolačním vzorcem mezi těmito dvěma extrémy je

$$J_Q = -\frac{\lambda\Delta T}{\Delta z + \bar{L}}$$

který vyhovuje pro běžné štěrbin, viz obr. 15.5.

Aplikace

Tepelná vodivost plynů je určující pro izolační vlastnosti porezních materiálů, oken aj. Proto se dvoj- a trojvrstvá okna plní vhodnými plyny s menší tepelnou vodivostí než je vzduch. Výhodné jsou těžší molekuly (protože $\lambda \propto 1/m^{1/2}$), např. Ar; přibližně $\lambda(\text{Ar})/\lambda(\text{vzduch}) = 0.67$. Ještě lepší je fluorid sírový, $\lambda(\text{SF}_6)/\lambda(\text{vzduch}) = 0.5$, jehož



Obrázek 15.5: Závislost toku tepla J_Q na tloušťce štěrbinu, dělený tokem pro nekonečně tenkou štěrbinu, $\Delta z = 0$

molekula je velmi těžká (i když jeho vyšší tepelná kapacita naopak tepelnou vodivost zvyšuje), ale jako skleníkový plyn byl zakázán.

Izolační schopnosti skelné vaty, pěnového polystyrenu ap. jsou dány především plynem (vzduchem). Při izolacích za vyšších teplot je nutno počítat s tím, že koeficient prostupu tepla je za vyšších teplot vyšší. Materiály jako pěnový polystyren jsou také dosti prostupné pro tepelné záření, což zvyšuje ztráty. Proto se do materiálu přidává např. grafit, který radiační část tepelné vodivosti sníží; možná jste někde viděli obkládání paneláku šedým polystyrenem.

Mikropórezní látky (SiO_2 aerogel) s dostatečně malými póry (ve srovnání se střední volnou dráhou) mohou mít tepelnou vodivost menší než vzduch. Lze dosáhnout méně než polovinu tepelné vodivosti vzduchu, pro vysokou cenu a špatné mechanické vlastnosti se

však tyto látky používají jen ve speciálních případech, např. v kosmickém výzkumu.

15.4.4 Jednotný popis difuze, vodivosti a viskozity v objemové fázi

Pokud rovnice pro difuzivitu, tepelnou vodivost a viskozitu napíšeme jednotným způsobem pomocí střední rychlosti $\bar{v}$ a střední volné dráhy $\bar{L}$, dostaneme:

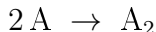
$$D = \frac{3\pi}{16} \bar{L} \bar{v}, \quad D_\lambda \equiv \frac{\lambda}{C_{V,\text{obj}}} = \frac{25\pi}{64} \bar{L} \bar{v}, \quad \nu \equiv \frac{\eta}{\rho} = \frac{5\pi}{32} \bar{L} \bar{v}$$

Redukováním tepelné kapacity objemovou tepelnou kapacitou $C_{V,\text{obj}} = C_1/V_1$ resp. redukováním viskozity hustotou plynu ρ ⁵ dostaneme veličiny s rozměrem difuzivity, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Všechny jsou řádově stejné, liší se jen určitým faktorem; výše uvedené faktory jsou přesné pro zředěný plyn z tuhých koulí.

Poznámka. Poznamenejme ještě, že D_λ se nazývá tepelná difuzivita; pro vývoj tepelného pole v tělese lze pak použít druhý Fickův zákon, viz odd. 5.1.3. „Difuzivita hybnosti“ ν se nazývá kinematická viskozita. Poměr $\text{Pr} = \nu/D_\lambda$ je tzv. Prandtlovo číslo; pro plyny je $\text{Pr} \approx 1$, pro roztavené kovy je $\text{Pr} \ll 1$, pro kapaliny $\text{Pr} > 1$, pro viskózní kapaliny $\text{Pr} \gg 1$. Poměr $\text{Sc} = \nu/D$ se nazývá Schmidtovo číslo. Zbývá Lewisovo číslo, $\text{Le} = D_\lambda/D$. └

15.5 Rychlostní konstanta ze srážkové teorie

Uvažujme reakci



v plynné fázi za (pro složité molekuly nerealistického) předpokladu, že molekuly zreagují vždy, jestliže k tomu mají při srážce dost kinetické energie – alespoň aktivační energii E^* .

⁵Hustota by se mohla nazývat „objemová hmota“

Při odvození (viz Dodatek D) si nejprve napíšeme pravděpodobnostní rozdělení *relativních* rychlostí. Známe frekvenci srážek. Z nich ale musíme vybrat jen ty, které mají dostatečnou vzájemnou energii, tj. minimální rychlost

$$v_{\text{rel}}^* = \sqrt{\frac{4E^*}{m}}$$

Integrujeme proto přes Maxwelllovo–Boltzmannovo rozdělení pro rychlosti od v_{rel}^* do nekonečna. Takový výsledek však není uspokojivý ani pro nejjednodušší molekuly. Předpokládali jsme totiž, že všechny srážky s dostatečnou vzájemnou rychlostí vedou k reakci. To je oprávněné jen u čelních srážek. O něco realističtější model předpokládá, že molekuly jsou pružné koule a při necentrální srážce se může využít jen část rychlosti. Matematickým zpracováním této myšlenky (viz Dodatek A.6) dostaneme konečný výraz platný pro $E^* \gg k_{\text{B}}T$. Reakční rychlost je

$$r = \frac{d[\text{A}_2]}{d\tau} = \frac{1}{-2} \frac{d[\text{A}]}{d\tau} = A(T) \exp\left(\frac{-E_{\text{m}}^*}{RT}\right) c^2 \equiv -k(T) c^2$$

kde předexponenciální faktor $A(T)$ je

$$A(T) = 2N_{\text{A}}\sigma\sqrt{\frac{k_{\text{B}}T}{\pi m}}$$

Shrňme si nyní kvalitativně výsledek:

- reakce je druhého řádu
- hlavní teplotní závislost je v exponenciálním faktoru (Arrheniův zákon)

Hlavní slabinou této teorie je fakt, že ne všechny srážky vedou k reakci – pravděpodobnost reakce závisí na vzájemném natočení molekul při srážce i na jejich energii. Reálné rychlostní konstanty bývají proto menší, v případě složitých molekul i o mnoho řádů. Proto se zavádí tzv. sterický faktor, který je možné do jisté míry odhadnout z teorie

tranzitního stavu. Sterický faktor je menší než jedna (často i řádově) a mírně závisí na teplotě, hlavní teplotní závislost $k(T)$ však zůstává v Arrheniově faktoru.

Pamatujte

- Při Knudsenově efuzi uniká plyn otvorem o rozměru, který je podstatně menší než je střední volná dráha za daných podmínek. Molekuly se tedy v otvoru prakticky nesrážejí.
 - Knudsenova difuze je difuze plynu porézním materiálem o velikosti pórů mnohem menších než je střední volná dráha. Molekuly narážejí do stěn, ale navzájem se nesrážejí.
 - Srážková teorie předpovídá na základě postupů kinetické teorie plynů rychlostní konstantu. Výsledkem je mírně modifikovaný Arrheniův zákon.
-

Kapitola 16

Fyzikální chemie polymerů (jen MIKRO)

Přírodní polymery jsou známy a vyžívány od nepaměti. V devatenáctém století byly syntetizovány první „umělé“ polymery, na základě měření osmotického tlaku však byly nejprve považovány za koloidy spojené nekovalentními vazbami. Na správné představy o struktuře polymerů jsme si museli počkat do dvacátých let (Hermann Staudinger, Nobelova cena za 1953). Od r. 1930 lze mluvit o věku polymerů.

Polymer je látka složená z většího množství chemicky podobných jednotek (článků) spojených kovalentními vazbami. Počet jednotek se nazývá stupeň polymerace, budeme ho označovat N . Pro N do zhruba 20 mluvíme o oligomerech. Článek je tradičně dán mechanismem vzniku polymeru, např. polyethylen je $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_N$, nikoliv $[-\text{CH}_2-]_N$.

V tomto textu budeme studovat konformace, topologii a další fyzikální vlastnosti polymerního řetězce a v další kapitole rozpustnost a fázové chování.

16.1 Úvod

16.1.1 Struktura polymeru

Rozeznáváme několik stupňů organizace částí polymeru

- Mikrostruktura (primární struktura) je dána pořadím vazeb a skupin podél vlákna, např. pořadím aminokyselin v proteinu.
- Sekundární struktura je lokální prostorové uspořádání článků řetězce, např. α -helix (šroubovice) a β -sheet (list) u proteinů.
- Terciární struktura je určena složením lokálních (sekundárních) struktur do vyšších jednotek. Např. u proteinu to znamená uspořádání šroubovic, listů a amorfních částí do celého funkčního proteinu.
- Pokud se jednotlivé terciární struktury skládají do ještě vyšších komplexů, mluvíme o kvartérní struktuře.

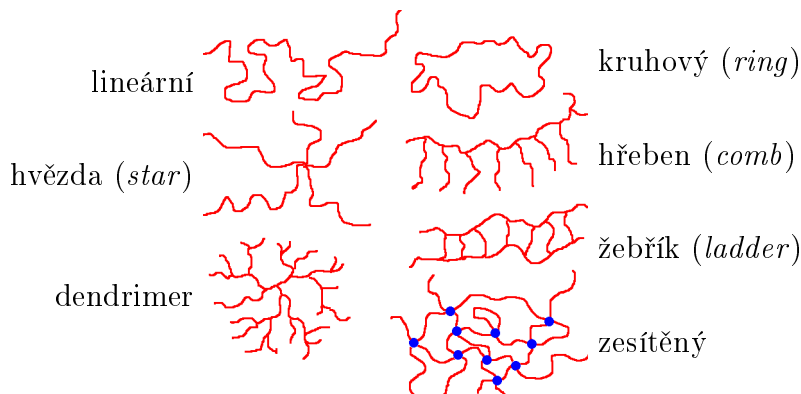
16.1.2 Fáze

Mnoho polymerů vzniká polymerací v roztoku, existují v roztoku a aplikují se v roztoku. Roztokem je nejen soustava, kde jsou jednotlivé řetězce daleko od sebe (viz obr. vlevo), ale i soustava, kde jsou více či méně propleteny (obr. vpravo) spolu s molekulami rozpouštědla.

V tavenině polymeru jsou řetězce rovněž propleteny. Charakteristická pro taveniny je nejen vysoká viskozita, ale i newtonovské reologické chování (smyková síla není úměrná gradientu rychlosti). Při ochlazování (zvláště rychlém) mnoha tavenin vzrůstá viskozita, ale žádné vlastnosti se nemění skokem, nejedná se tedy o fázový přechod. Dostatečně ochlazený polymer je tuhý (za velmi nízkých teplot křehký), jeho struktura se však příliš neliší od taveniny. Mluvíme o amorfním stavu nebo též o skle. Formálně se definuje teplota skelného přechodu T_g jako teplota, kdy smyková viskozita vzroste nad 10^{12} Pa s při rychlosti chlazení 20 K za minutu.

Některé polymery s dostatečně pravidelným řetězcem krystalizují. Řetězce se typicky skládají do lamel, které se mohou skládat do vrstev či spolu s určitým procentem skelných oblastí do kulovitých útvarů zvaných sferulity. Krystalické oblasti jsou v polymerech malé a často oddělené většími či menšími nepravidelnými oblastmi, i polymer s velkou mírou





Obrázek 16.1: Větvení polymerů

krystalinity tak připomíná polykrystalický materiál a ne monokrystal. Mluvíme proto o semikrystalickém polymeru.

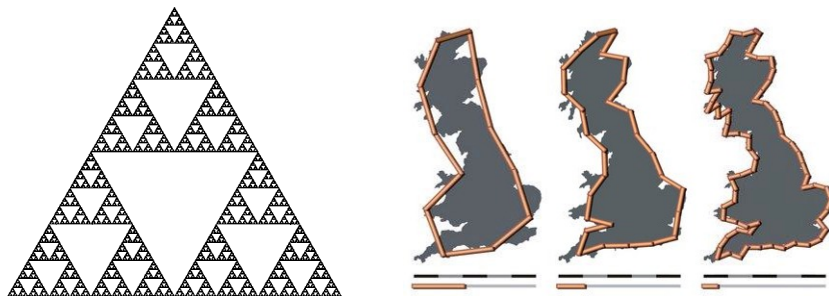
16.1.3 Izomerie

Podle skládání (stejných) jednotek rozeznáváme sekvenční izomerii. Např. polypropylen (PP) podle způsobu polymerace může být typu

- hlava-ocas: $[-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-]$ (běžnější), nebo
- hlava-hlava: $[-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-]$

Strukturní izomerie je dána napojením jednotek v řetězci, např. *cis-trans* izomerie polybutadienu $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ je dána konformací řetězce kolem dvojných vazeb.

Asymetrické (chirální) atomy (typicky uhlíky) v řetězcích jsou příčinou dalšího typu stereoizomerie. Máme-li např. PP (typu hlava-ocas), postupujeme podél řetězce z jedné strany, otočíme si substituent (methyl) třeba nahoru a podíváme se, zda zbývající skupina



Obrázek 16.2: Příklady fraktálů. **Vlevo:** Sierpiňského trojúhelník. **Vpravo:** pobřeží Velké Británie jako náhodný fraktál (podle Wikipedie)

připojená na chirální uhlík (zde jen vodík) směřuje nahoru nebo dolů. Potom

- Izotaktický PP má všechny chirální uhlíky o stejné konformaci.
- Syndiotaktický PP má substituenty v pravidelně se střídajících konformacích.
- U ataktického PP se konformace střídají náhodně.

Skládá-li se polymer z různých článků, mluvíme o heteropolymeru, v případě dvou druhů o kopolymeru. Střídavý kopolymer má články spojené podle schématu ABABABABABABABAB, u náhodného kopolymeru se náhodně střídají, ABBABAABABBABBAAABABBAB, u blokového kopolymeru se opakují jednotlivé články několikrát (AAAAA-BBBBBBAAAABBBBBBAAA).

16.2 Fraktály

Fraktál je geometrický útvar (bodová množina v n -rozměrném prostoru), která má tu vlastnost, že jeho část je po určité transformaci (případně u náhodných fraktálů v pravděpodobnostním smyslu) podobná celku. Příkladem je Sierpiňského trojúhelník, viz obr. 16.2 a též odd. 17.9. Vznikne tak, že z trojúhelníka vyřízneme vnitřní trojúhelník spojující

středy stran. Vzniknou tři trojúhelníky. V každém z nich provedeme stejnou operaci. Vznikne devět trojúhelníků, s nimiž naložíme stejně, atd. do nekonečna. Plocha výsledného obrazce je nulová. Zároveň tušíme, že „délka“ útvaru je nekonečná. Zřejmě tedy existuje dimenze D , $D \in (1, 2)$, ve které bude „zobecněná plocha“ konečná.

16.2.1 Fraktální dimenze

Abychom si naznačili pojem fraktální dimenze, uvědomme si, že úsečku délky l pokryjeme $N = l/m$ kratšími úsečkami délky m . Faktor zvětšení měřítka je $1/m$ a ve stejném poměru se zvětšuje N : $N \propto 1/m^1$, a proto dimenze úsečky je 1. Podobně k pokrytí čtverce o ploše A potřebujeme $N = A/m^2$ čtverečků o straně m a platí $N \propto 1/m^2$, a proto dimenze čtverce je 2. Nyní zkusme Sierpiňského trojúhelník. Na začátku (generace $n = 0$) potřebujeme jeden ($N_0 = 1$) trojúhelník o straně $l = m$ k pokrytí. Po vyříznutí prvního trojúhelníka (generace $n = 1$) je m poloviční, $m_1 = l/2^1$, a zbyde nám $N_1 = 3$ trojúhelníků. V druhé generaci máme $N_2 = 9 = 3^2$ trojúhelníků o straně $m_2 = l/2^2$, atd. Platí tedy

$$N_n = 3^n = 2^{n \log 3 / \log 2} \propto (1/m_n)^{\log 3 / \log 2} \equiv (1/m_n)^D$$

kde $D = \log 3 / \log 2 \doteq 1.585$ je hledaná **fraktální dimenze**. Formální definice fraktální definice je

$$D = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{\log N_m}{\log(1/m)} \quad (16.1)$$

kde N_m je počet útvarů o charakteristickém rozměru m , kterými lze daný fraktál pokrýt.

V přírodě se často vyskytují náhodné fraktály. Školním příkladem je problém délky pobřeží. Odpověď totiž závisí na délce pásma, kterým pobřeží měříme. Na čím menší úseky pobřeží rozdělíme, tím delší celkovou délku naměříme. Např. fraktální dimenze západního pobřeží Británie (viz obr. 16.2), které je velmi členité, je $D = 1.25$. Dalším příkladem je struktura fluktuací v kritickém bodě, viz odd. ??, nebo trajektorie Brownova pohybu.

16.2.2 Fraktální dimenze trajektorie Brownova pohybu

Uvažujme Brownův pohyb jako náhodnou procházku (viz obr. 5.3). Za jistý čas Δt (mnohem delší, než jsou intervaly mezi nárazy molekul) se posuneme s pravděpodobností $1/2$ doprava o jisté $m_0 = \Delta x$ a s pravděpodobností $1/2$ doleva o stejné $m_0 = \Delta x$. Střední kvadrát vzdálenosti, kterou molekula urazí, je $\langle x^2 \rangle = \Delta x^2 = m_0^2$. Mezi těmito dvěma body se však částice nepohybuje rovnoměrně přímočaře, ale Brownovým pohybem. Pokud zjeme délku pohybu na $m_1 = \Delta x/\sqrt{2}$, musíme provést dva kroky (s pravděpodobností $1/4$ celkem o $+2m_1$, s pravděpodobností $1/4$ o $-2m_1$, s pravděpodobností $1/2$ o $+m_1 - m_1 = 0$), abychom dostali stejné $\langle x^2 \rangle = \Delta x^2$. Při použití metru délky $m_n = \Delta x/(\sqrt{2})^n$ naměříme $N_m 2^n$ úseků a fraktální dimenze podle vzorce (16.1) je $D = 2$. Je zřejmé, že tento výsledek nezávisí na dimenzi prostoru, ve kterém částice difunduje; pro 1D prostor ale započítáváme dráhu tolikrát, kolikrát při svém náhodném pohybu částice navštíví místo na přímce.

Dále uvidíme, že konformace tzv. ideálního řetězce polymeru není nic jiného než trajektorie Brownova pohybu. Spočítali jsme tedy fraktální dimenzi ideálního polymerního klubka.

16.3 Distribuce velikosti řetězců

Jen výjimečně se vyskytují tzv. monodisperzní polymery, jehož všechny řetězce by měly přesně stejnou délku. Typické polymery jsou (více či méně) polydisperzní. Zastoupení molekul o různém stupni polymerace N můžeme vyjádřit pomocí molárního zlomku,

$$x_N = \frac{n_N}{\sum n_N}$$

nebo třeba pomocí hmotnostního zlomku

$$w_N = \frac{m_N}{\sum m_N} = \frac{n_N M_N}{\sum n_N M_N} = \frac{N n_N}{\sum N n_N} = \frac{N x_N}{\sum N x_N}$$

16.3.1 Střední molární hmotnosti

Často nás zajímá, jaké je průměrná (střední) molární hmotnost. Tato veličina ale závisí na tom, jakou váhu dáme jednotlivým molekulám.

Číselně (početně) střední molární hmotnost je definována vztahem

$$M_n = \frac{\sum n_N M_N}{\sum n_N} = \sum x_N M_N$$

Dostaneme ji z měření osmotického tlaku, protože osmotický tlak závisí na počtu částic (je to koligativní vlastnost), a proto se roztok polydisperzního polymeru chová při těchto měřeních jako monodisperzní s číselně střední molární hmotností.

Hmotnostně střední molární hmotnost je definována vztahem

$$M_w = \frac{\sum n_N M_N^2}{\sum n_N M_N} = \sum w_N M_N$$

Dá se ukázat, že při Rayleighově rozptylu světla na zředěných roztocích polydisperzních polymerů dostaneme stejný výsledek, jako na roztoku monodisperzního polymeru s hmotnostně střední molární hmotností. Rozptyl laserového záření se proto používá k měření hmotnostně střední molární hmotnosti.

Z-střední molární hmotnost je ještě vyšším momentem,

$$M_z = \frac{\sum n_N M_N^3}{\sum n_N M_N^2}$$

Z-střední molární hmotnost dostaneme z rychlosti sedimentace zředěného roztoku polymeru v ultracentrifuze. Síla působící na řetězec je totiž úměrná velikosti částice N a rychlost sedimentace je úměrná síle¹. Sedimentované množství je ovšem také úměrné N ,

¹Jsou zde použity dva předpoklady: a) Řetězec je rozvinut; pro kulovité kompaktní částice v ne-rozpouštědly plyne ze Stokesovy formule, že rychlost sedimentace je úměrná pouze $N^{2/3}$. b) Roztok je zředěný a jeho viskozita je dána viskozitou rozpouštědla; odchylky od Newtonovského chování pro koncentrovanější roztoky popsané tzv. vnitřní (intrinsickou) viskozitou lze také použít k měření velikosti řetězců, exponenty ve vzorcích jsou však jiné.

a proto trojka ve vzorci pro M_z .

16.3.2 Index polydisperzity

Index polydisperzity je mírou šířky pravděpodobnostního rozdělení zastoupení řetězců podle délky N . Je definován vztahem

$$\text{PDI} = \frac{M_w}{M_n}$$

Vždy platí $\text{PDI} \geq 1$, přičemž hodnota 1 nastává pro monodisperzní systém. Čím větší jsou rozdíly mezi délkami řetězců, tím větší je hodnota PDI.

Příklad. Ve třídě je 20 anorektiček ($m = 30$ kg) a 10 tlouštíků ($m = 90$ kg). Vypočtěte index polydisperzity.

Řešení.

$$M_n = \frac{20 \times 30 + 10 \times 90}{20 + 10} \text{ kg} = 50 \text{ kg}$$

$$M_w = \frac{20 \times 30^2 + 10 \times 90^2}{20 \times 30 + 10 \times 90} \text{ kg} = 66 \text{ kg}$$

$$\text{PDI} = \frac{M_w}{M_n} = \frac{66}{50} = 1.32$$



16.4 Ideální řetězec

Ideální řetězec je řetězec, kde jsou zanedbány interakce vzdálených částí řetězce mezi sebou. Zanedbány jsou jak repulze (odpudivá interakce, vzdálené části řetězce jsou volně

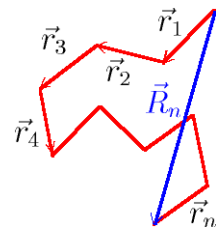
prostupné, nemohou do sebe narazit ani se proplést) tak atrakce (přitažlivá interakce, vzdálené části řetězce se k sobě nemohou „přilepit“).

Uvidíme, že ideální řetězec je dobrým modelem řetězce v tzv. θ -rozpouštědle, kde se přitažlivé a odpudivé interakce vyrovnávají. Je také dobrým modelem jednoho řetězce v tavenině, kde je daný řetězec rozpuštěn v ostatních řetězcích, které mají shodné vlastnosti.

16.4.1 Konformace ideálního řetězce

Řetězec polymeru je zcela flexibilní (pružný) na delších vzdálenostech, lidově řečeno, kroutí se. Na kratších vzdálenostech (několik chemických vazeb) je však flexibilita omezena.

Výchozím bodem ke studiu konformací řetězce je vzdálenost jeho konců (*end-to-end distance*),



$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$$

kde n je počet vazeb a $\vec{r}_i$ označuje vektory článků řetězce.

Z důvodu izotropie platí $\langle \vec{R}_n \rangle = 0$ (konec nalezneme se stejnou pravděpodobností vpravo i vlevo od začátku). Nenulová však není střední kvadratická vzdálenost konec–konec definovaná vztahem² $\langle \vec{R}_n^2 \rangle^{1/2}$. Zkusme si nejprve spočítat tuto vzdálenost pro **volně spojené** (zcela flexibilní) vazby stejné délky l ,

$$\langle \vec{R}_n^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \cdot \sum_{j=1}^n \vec{r}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i^2 + 2 \sum_{i < j} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i^2 = nl^2$$

²V češtině správně rozlišujeme „střední kvadratickou veličinu“ $\langle X^2 \rangle^{1/2}$ (běžná je i zkratka RMS, *root mean square*) a „střední kvadrát veličiny“ $\langle X^2 \rangle$. Často se však (nepřesně) termínem střední kvadratická veličina označuje i její kvadrát, tj. $\langle X^2 \rangle$.

protože $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = 0$ pro $i \neq j$ (vazby mají zcela náhodný směr v prostoru)³. Symbol $\sum_{i < j}$ označuje součet přes všechny dvojice různých indexů (dvojice vazeb).

Obecně však vazby nemají náhodný směr a platí $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \neq 0$ pro vazby blízko u sebe, nicméně stále platí $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \rightarrow 0$ pro i, j dostatečně daleko od sebe. Zobecněný vztah je tedy

$$\langle \vec{R}_n^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \cdot \sum_{j=1}^n \vec{r}_j \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \right\rangle = l^2 \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \theta_{ij} \right\rangle$$

kde θ_{ij} je úhel mezi $\vec{r}_i$ a $\vec{r}_j$, $\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j = l \cos \theta_{ij}$. Korelace se podél řetězce ztrácejí,

$$\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$$

V dalším textu ukážeme, že konvergence je dokonce exponenciální, což znamená, že následující řada konverguje (pro nekonečně dlouhý řetězec)

$$C_{\infty, i} = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \langle \cos \theta_{i, j+i} \rangle$$

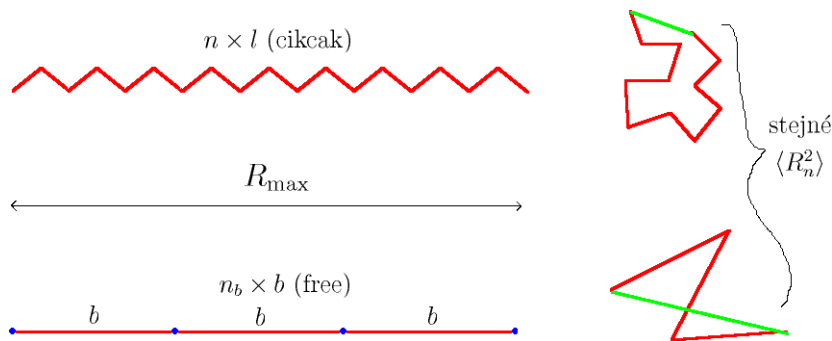
Jsou-li všechny články řetězce stejné a řetězec je nekonečně dlouhý (tj. i nemůže být na kraji), nezávisí $C_{\infty, i}$ na i a můžeme napsat (pro $i = 0$)

$$C_{\infty} = 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \langle \cos \theta_{0j} \rangle$$

Toto číslo se nazývá **Floryho charakteristický poměr**⁴. Střední kvadrát vzdálenosti

³Uvědomte si, že pro paralelní (rovnoběžné a shodně orientované) vektory platí $\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j = l^2$, pro antiparalelní (opačně orientované) platí $\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j = -l^2$, pro kolmé platí $\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j = 0$; pro zcela náhodné vektory platí, že ke každému $\vec{r}_j$ existuje vektor opačný, a proto $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = 0$

⁴Nejsou-li články stejné a $C_{\infty, i}$ závisí na článku i , je Floryho poměr definován jako průměr z $C_{\infty, i}$ přes všechny články řetězce (v limitě); též lze definovat pro konečný řetězec $C_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle$, pak $\lim_{n \rightarrow \infty} C_n = C_{\infty}$



Obrázek 16.3: Kuhnova délka je definovaná jako délka vazby ekvivalentního volně spojeného řetězce stejné natažené délky (*contour length*) $R_{\max}$, jakou má daný řetězec

konec–konec je pro dostatečně dlouhý řetězec roven

$$\langle \vec{R}_n^2 \rangle = l^2 \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \theta_{ij} \right\rangle \xrightarrow{n \rightarrow \infty} l^2 \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{j=-\infty}^{\infty} \cos \theta_{ij} \right\rangle = C_{\infty} n l^2$$

16.4.2 Kuhnova délka

Běžnější charakteristikou řetězce je tzv. Kuhnova délka b . Je definovaná jako délka vazby ekvivalentního (se stejným $\langle \vec{R}_n^2 \rangle$) volně spojeného řetězce stejné natažené délky (*contour length*) $R_{\max}$, jakou má daný řetězec. Pokud počet článku ekvivalentního řetězce označíme n_b , můžeme napsat

$$\langle R_n^2 \rangle = n_b b^2 \stackrel{!}{=} C_{\infty} n l^2, \quad n_b b = R_{\max} \quad \Rightarrow \quad b = \frac{C_{\infty} n l^2}{R_{\max}}$$

Jako příklady si uveďme hodnoty pro 1,4-polyisopren ($C_{\infty} = 4.7$, $b = 0.84 \text{ nm} = 8.4 \text{ Å}$) a ataktický polystyren ($C_{\infty} = 9.5$, $b = 1.8 \text{ nm}$).

Při výpočtech si je nutno uvědomit, že obecně neplatí $R_{\max} = nl$, protože vazby mají nějaký vazebný úhel.

Příklad. Vypočtěte Kuhnovu délku polyethylenu.

Data: $C_{\infty} = 7.4$

$$|\text{CO}| = 1.54 \text{ \AA}$$

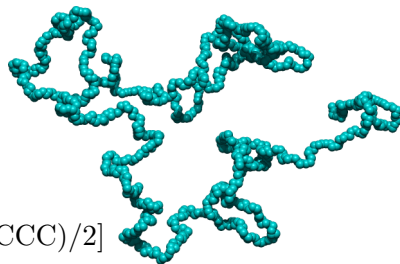
$$\angle \text{CCC} = 112^\circ$$

Řešení. Z vazebného úhlu vypočteme

$$R_{\max} = nl \cos(\theta/2) = nl \cos[(180^\circ - \angle \text{CCC})/2]$$

Kuhnova délka je

$$b = \frac{C_{\infty} n l^2}{R_{\max}} = \frac{C_{\infty} n l^2}{n l \cos[(180^\circ - \angle \text{CCC})/2]} = 14$$



16.4.3 Volně rotující řetězec

Jako další aproximaci řetězce uvažujme řetězec, kde úhel dvou sousedních vazeb, popsáný úhlem vektorů dvou následujících článků $\theta = 180^\circ - \alpha$ (kde α = vazebný úhel), je pevný. Rotace článků je však zcela volná (nebráněná), tedy torzní potenciál je nulový (nulová je i interakce vzdálenějších skupin, protože řetězec je ideální).

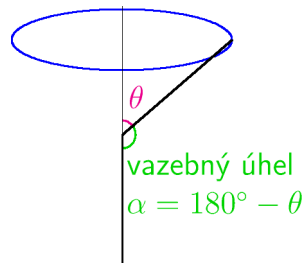
Zřejmě platí $\langle \vec{r}_0 \cdot \vec{r}_1 \rangle = l^2 \cos \theta$. Další vektory napíšeme jako

$$\vec{r}_0$$

$$\vec{r}_1 = \cos \theta \vec{r}_0 + \vec{r}_{\text{random}}$$

$$\vec{r}_2 = \cos \theta \vec{r}_1 + \vec{r}_{\text{random}}$$

$$\vdots$$



kde $\vec{r}_{\text{random}}$ označuje náhodný vektor kolmý k předchozímu článku. Protože jakýkoliv vektor $\vec{r}_{\text{random}}$ se vyskytuje se stejnou pravděpodobností jako $-\vec{r}_{\text{random}}$, platí

$$\langle \vec{r}_{\text{random}} \cdot \text{cokoliv} \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle \vec{r}_0 \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \langle \cos \theta_{0j} \rangle = l^2 \cos^j \theta$$

Nyní vypočteme Floryho poměr pomocí vzorečku pro součet geometrické řady, $1 + x + x^2 + \dots = 1/(1 - x)$:

$$C_\infty = 1 + 2 \sum_{i=1}^{\infty} \cos^i \theta = 1 + \frac{2 \cos \theta}{1 - \cos \theta} = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

Například pro polyethylen vyjde 2.2, což je stále příliš málo – model volné rotace není realistický. Na jeho základě však odvodíme další charakteristiku zvanou perzistentní délka. Korelace vektorů podél řetězce se totiž rozpadají exponenciálně,

$$\frac{\langle \vec{r}_0 \cdot \vec{r}_j \rangle}{l^2} = \cos^j \theta = e^{-z/l_p}, \quad l_p = -\frac{l}{\ln(\cos \theta)} \quad (16.2)$$

kde $z = jl$ je délka měřená podél řetězce (*contour length*) a l_p je **perzistentní délka řetězce**. Je závislá na předpokladu, že korelace ubývají exponenciálně⁵.

16.4.4 Ohebný řetězec

Ohebný (červovitý, worm-like) řetězec se získá limitou $\theta \rightarrow 0$, $l \rightarrow 0$. Je vhodný pro málo ohebné řetězce (DNA, nanotrubičky). Pro malé θ platí (použijeme Talorovy rozvoje $\cos x = 1 - x^2/2 + \dots$ a $\ln(1 + x) = 1 - x + \dots$):

$$l_p = -\frac{l}{\ln(\cos \theta)} \approx \frac{2l}{\theta^2}$$

⁵Jiná definice je $\sum_{i=0}^{\infty} l \langle \cos \theta_{0i} \rangle$; v limitě $\theta \rightarrow 0$ vyjde to samé. Lze uvažovat i modely s více perzistentními délkami, $\langle \vec{r}_0 \cdot \vec{r}_j \rangle / l^2 = C_1 e^{-z/l_{p1}} + C_2 e^{-z/l_{p2}}$.

Obdobně vypočteme i Floryho poměr

$$C_{\infty} = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \approx \frac{4}{\theta^2}$$

Kuhnova délka pak je

$$b = \frac{lC_{\infty}}{\cos(\theta/2)} = 2l_p$$

Perzistentní délka DNA je $l_p = 50$ nm, perzistentní délka nanotrubičky je mnohem delší.

Nutno ještě poznamenat, že mechanismus kroucení řetězců takových makromolekul je jiný, než jsme pro jednoduchost použili pro odvození vztahů. Vzniká totiž ohybem řetězce způsobeným náhodnými tepelnými fluktuacemi. Korelace však v tomto modelu rovněž ubývají exponenciálně a (16.2) lze použít k definici. Perzistentní délka pak závisí na teplotě – při vzrůstající teplotě se zkracuje.

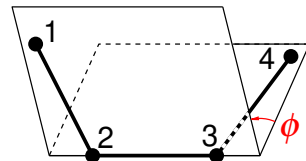
16.4.5 Vzdálenost konců ohebného řetězce

Je-li řetězec třeba DNA mnohem kratší než jeho perzistentní délka, je vzdálenost konců rovna délce řetězce: $R \approx R_{\max} = nl$, $\langle R^2 \rangle = R_{\max}^2$. Naopak pro velmi dlouhý řetězec je vzdálenost konců úměrná odmocnině délky řetězce: $\langle R_n^2 \rangle \approx C_{\infty}nl^2 = 2R_{\max}l_p$.

Pro středně dlouhý řetězec musíme integrovat, viz Dodatek A.11.

16.4.6 Přesnější modely

Mnohem realističtější popis řetězce dostaneme, jestliže do výpočtů zahrneme torzní potenciál. Pravděpodobnost, že torzní (diedrický) úhel je ϕ , je úměrná $\pi(\phi) = \exp[-u_{\text{torsion}}(\phi)/k_B T]$. Při výpočtu ovšem musíme integrovat přes diedrické úhly, což není jednoduché a zde to již nebudeme činit.



Torzní potenciál má obvykle velké bariéry (vzpomeňte si na konformace butanu). Potom lze integraci nahradit sčítáním přes konformace *trans* (*anti*) a *gauche*, což je jednodušší než integrace. Příkladem konformace může být $\{ttt_+ttg_-tg_+ttg_-tg_+tttttg_+tttg_+tg_-\}$.

16.4.7 Gyrační poloměr

Vzdálenost konec–konec se sice snadno počítá, ale špatně měří. Rovněž není vhodná pro studium rozvětvených řetězců. Proto se polymerní klubka obvykle charakterizují tzv. gyračním poloměrem (též poloměrem setrvačnosti) R_g . Ten je experimentálně dostupný z difrakčních experimentů. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že všechny články mají stejnou hmotnost. Pak definujeme

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{\text{cm}})^2, \quad \text{kde} \quad \vec{R}_{\text{cm}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{R}_i$$

je poloha těžiště. Snadno lze odvodit dvě alternativní vyjádření

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N R_i^2 - R_{\text{cm}}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i < j} (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2$$

Příklad. Vypočítejte gyrační poloměr tyčinky délky R_{max} .

Řešení. Počátek souřadnic umístíme v těžišti ($\vec{R}_{\text{cm}} = 0$) a sumu převedeme na integrál,

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{R}_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \vec{R}_i^2}{\sum_{i=1}^N 1} = \frac{\int_{-R_{\text{max}}/2}^{R_{\text{max}}/2} R^2 dR}{\int_{-R_{\text{max}}/2}^{R_{\text{max}}/2} dR} = \frac{R_{\text{max}}^2}{12}$$

■

Gyrační poloměr dlouhého ($R_{\text{max}} \gg l_g \approx b$) ideálního řetězce nejsnáze spočteme z druhého alternativního vyjádření, které převedeme na integrál podél řetězce. Počítáme

střední hodnotu:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i < j} \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle \approx \frac{1}{N^2} \int_0^N dy \int_y^N dz \langle [\vec{R}(y) - \vec{R}(z)]^2 \rangle$$

kde

$$\langle [\vec{R}(y) - \vec{R}(z)]^2 \rangle = |y - z|b^2$$

Vypočteme nejprve druhý integrál, kde $z > y$, takže

$$\int_y^N dz \langle [\vec{R}(y) - \vec{R}(z)]^2 \rangle = \int_y^N dz (z - y)b^2 = \left(\frac{N^2}{2} - yN \right) - \left(\frac{y^2}{2} - y^2 \right)$$

Druhý integrál je již snadný. Výsledek je

$$\langle R_g^2 \rangle \approx \frac{Nb^2}{6}$$

Pokud dosadíme definici Kuhnova monomeru, $\langle R^2 \rangle = Nb^2$, dostaneme

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{\langle R^2 \rangle}{6}$$

tj. gyační poloměr dlouhého ideálního řetězce je $1/\sqrt{6}$ -násobkem jeho střední kvadratické vzdálenosti konců. Podobné vztahy lze získat i pro jiné tvary. Např. pro kruhový (cyklický) polymer platí $\langle R_g^2 \rangle = Nb^2/12$ a pro f -hvězdu $\langle R_g^2 \rangle = (N/f)b^2(3 - 2/f)/6$.

16.4.8 Analogie ideálního řetězce a Brownova pohybu

Víme, že pro střední kvadrát vzdálenosti konec-konec dlouhého ideálního řetězce platí $\langle R_n^2 \rangle = nb^2$. V kapitole o Brownově pohybu jsme odvodili vztah (5.6), tj. v malinko odchylném značení $\langle R(\tau)^2 \rangle = 6D\tau$. Analogie

$$nb^2 \leftrightarrow 6D\tau$$

nejlépe vynikne, pokud oba jevy popisujeme jako náhodnou procházku, jen při Brownově pohybu máme čas a u ideálního řetězce počet článků. Odvodili jsme již vztah pro závislost koncentrace (resp. pravděpodobnosti) na čase, vyjdeme-li z jednotkové koncentrace (či jedné částice) v počátku v čase $\tau = 0$, viz (5.5):

$$c(\vec{r}, \tau) = (4\pi D\tau)^{-3/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4D\tau}\right)$$

Po provedení záměny $D\tau \rightarrow nb^2/6$ dostaneme rozdělovací funkci vzdáleností konec–konec:

$$\pi(n, \vec{R}) = \left(\frac{2\pi}{3}nb^2\right)^{-3/2} \exp\left(-\frac{R^2}{\frac{2}{3}nb^2}\right) \quad (16.3)$$

která platí pro $R \ll R_{\max}$.

16.4.9 Entropická pružina

Mějme vzorek, ve kterém máme W_0 řetězců o délce n . Pak počet řetězců se vzdáleností konců $\vec{R}$ je

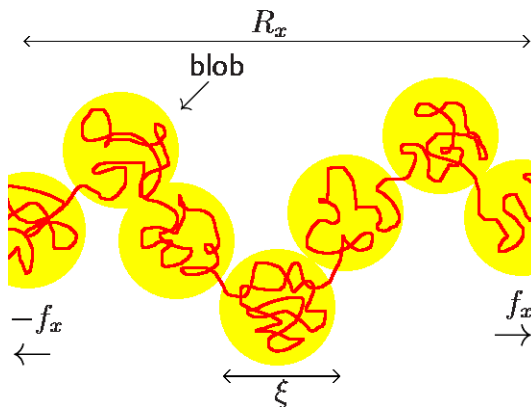
$$W(\vec{R}) = W_0 \pi(n, \vec{R})$$

Podle Boltzmannova vztahu je entropie rovna

$$S(\vec{R}) = k_B \ln W(\vec{R}) = S(0) - k_B \frac{R^2}{\frac{2}{3}nb^2}$$

kde člen $S(0)$ zahrnuje jak W_0 tak prefaktor v (16.3). Helmholtzova energie je pak

$$F(\vec{R}) = U - TS = U(0) + k_B T \frac{R^2}{\frac{2}{3}nb^2} \quad (16.4)$$



Obrázek 16.4: Natahování ideálního řetězce silou f_x . Na prostorové škále ξ (průměr blobu) je tepelná energie $k_B T$ rovna energii entropické pružiny aplikované na blob

Opět $U(0)$ zahrnuje všechny konstantní (nezávislé na R^2) členy. Změna Helmholtzovy energie u děje za konstantní teploty a objemu je rovna vratné práci, její derivací (gradientem) podle dráhy získáme sílu (až na znaménko). Síla ve směru osy x ($\vec{R} = (R_x, R_y, R_z)$) je proto

$$f_x = - \left(\frac{\partial F}{\partial R_x} \right) = - \frac{3k_B T R_x}{nb^2}$$

To je stejný vztah jako pro harmonický oscilátor. Jevu se proto říká **entropická pružina**. Části ideálního řetězce na sebe nepůsobí, tato síla je proto důsledkem pouze snížení entropie při natažení řetězce – k dispozici je totiž méně konformací. Odvození platí pro malé výchylky, pro příliš napružený řetězec přestává být závislost f_x na R_x lineární.

V rovnici (16.4) je b Kuhnova délka a n počet Kuhnových segmentů, nb^2 je proto rovno střední kvadratické vzdálenosti konec–konec, $nb^2 = \langle R_n^2 \rangle$. Pokud je tedy řetězec (klubko) natažen o vzdálenost rovnou jeho velikosti, má energii rovnu řádově $k_B T$, tj. „kvantu tepelné energie“.

Pokusme se o odvození ještě jednou na intuitivně-kvalitativní úrovni. Máme malé klubko, které natahujeme za konce silou f_x . Velmi krátký kousek řetězce (ale již stočený do klubka) má energii natažení menší než je „tepelné kvantum“ $k_B T$ (jedná se ovšem o Helmholtzovu energii, resp. její entropickou část, protože interakční energie ideálního řetězce je nulová). Při jisté délce řetězce dosáhne průměr klubka hodnoty, kdy je energie natažení právě (řádově) rovna $k_B T$ a výchylka je řádově rovna velikosti klubka (ve smyslu lineárního rozměru, tj. průměru klubka, resp. střední vzdálenosti konec–konec). Takové klubko nazveme **tepelný blob**, viz obr. 16.4, a jeho velikost označíme ξ . Tepelný blob se chová (skoro) ještě jako náhodné klubko, platí tedy $\xi^2 = kb^2$, kde k je počet článků (rozumí se Kuhnových segmentů) v klubku a b je Kuhnova délka.

Celé klubko natahujeme za konce silou f_x . Pružina získá jistou energii, kterou si rozložíme do příspěvků o velikosti kvanta $k_B T$. Každému příspěvku odpovídá jeden blob. V průměru jsou jednotlivé bloby seřazeny za sebou ve směru síly, každý natažen na délku ξ a každý „napružen“ na energii $k_B T$. Počet blobů je n/k a pro výchylku tedy platí $R_x = \xi n/k$. Spolu s $\xi^2 = kb^2$ máme dvě rovnice pro dvě neznámé, ξ a k ; vypočteme $k = (nb/R_x)^2$. Energie je $k_B T$ krát počet blobů, tedy

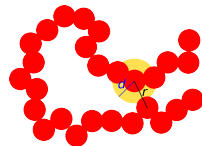
$$\text{energie} = \frac{k_B T n}{k} = \frac{k_B T R_x^2}{nb^2} = \frac{k_B T R_x^2}{\langle R_n^2 \rangle}$$

Ve všech 3 směrech pak energie = $3k_B T R^2/nb^2$, což je řádově to samé, co (16.4).

16.5 Reálný řetězec

16.5.1 Vyloučený objem

Předpokládejme nejprve, že polymerní řetězec je složen z tuhých koulí, které se nemohou protínat (odpuzují se) a také nemají žádnou přitažlivou interakci. (Případně můžeme studovat pouze monomery – tuhé koule.)



Kolem každého článku či molekuly pak existuje kulovitá oblast o objemu

$$v = \frac{4\pi}{3}d^3, \quad d = 2r_{\text{článek}}$$

ve které nesmí ležet střed žádného dalšího článku. Tomuto objemu se říká **vyloučený objem**.

Pokusme se rozšířit definici vyloučeného objemu i na přitažlivé síly. Pro jednoduchost se omezíme na sféricky symetrické interakce (články řetězce nebo molekuly jsou koule).

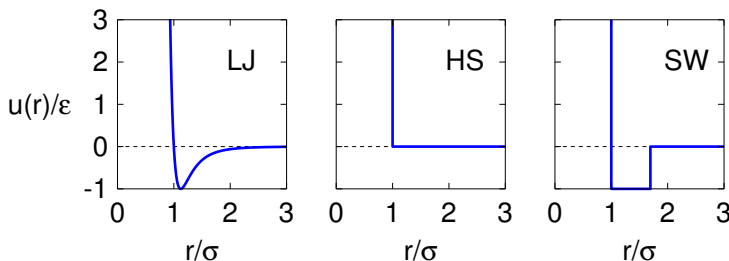
Pravděpodobnost nalezení částice ve vzdálenosti r v elementu $d\vec{r}$ je dána Boltzmannovým faktorem $e^{-u(r)/k_B T} d\vec{r}$. Pro tuhé koule je tato pravděpodobnost buď nula (v oblasti překryvu) nebo jedna (ve velké vzdálenosti). Vyloučený objem bude asi veličina vzniklá integrací, protože potřebujeme zprůměrovat přitažlivé a odpuzivé oblasti. Ale $e^{-u(r)/k_B T} d\vec{r}$ nelze integrovat, protože limita pro $r \rightarrow \infty$ není 0, integrál by byl nekonečno. Trik, kterým dostaneme integrovatelnou funkci, je odečtení jedničky⁶. Jako definice rozšířeného vyloučeného objemu se proto zavádí

$$v = - \int [e^{-u(r)/k_B T} - 1] d\vec{r} \quad (16.5)$$

Snadno se přesvědčíme, že pro tuhé koule platí

$$\begin{aligned} r < d & \quad u(r) = \infty & e^{-u(r)/k_B T} - 1 = -1 \\ r > d & \quad u(r) = 0 & e^{-u(r)/k_B T} - 1 = 0 \end{aligned}$$

Po integraci dostaneme mínus objem koule, po změně znaménka (proto minus před integrálem) dostaneme opět $v = \frac{4\pi}{3}d^3$, jak jsme požadovali. Definice je tedy konzistentní rozšíření představy vyloučeného objemu na přitažlivé interakce.



Obrázek 16.5: Lennard-Jonesův potenciál (LJ), model tuhých koulí (HS) a model pravoúhlé potenciálové jámy (SW)

16.5.2 Závislost vyloučeného objemu na teplotě

Rozšířený vyloučený objem může být i záporný a závisí na teplotě. Abychom to prozkoumali, uvažujme pro jednoduchost model pravoúhlé jámy (*square-well*) mezi články či Kuhnovými segmenty (aproximovanými sféricky symetrickou interakcí), viz obr. 16.5

$$u_{\text{SW}}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{pro } r < \sigma \\ -\varepsilon, & \text{pro } \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{pro } r \geq \lambda\sigma \end{cases}$$

Vyloučený objem je pak

$$v = - \int [e^{-u(r)/k_{\text{B}}T} - 1] d\vec{r} = \frac{4\pi}{3}\sigma^3 - \frac{4\pi}{3}\sigma^3(\lambda^3 - 1)(e^{\varepsilon/k_{\text{B}}T} - 1)$$

Pokud je hloubka jámy malá proti $k_{\text{B}}T$, můžeme napsat

$$\varepsilon \ll k_{\text{B}}T \quad \Rightarrow \quad e^{-u(r)/k_{\text{B}}T} - 1 \approx -u(r)/k_{\text{B}}T$$

⁶Funkce $e^{-u(r)/k_{\text{B}}T} - 1$ se nazývá Mayerova funkce.

a zobecněný vyloučený objem lze dále zjednodušit na

$$v \approx \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) b^3$$

kde θ je konstanta (theta-teplota). Tato aproximace obsahuje dvě charakteristické vlastnosti závislosti vyloučeného objemu na teplotě, viz též obr. 17.1.

- Za vysokých teplot je přitažlivá část zanedbatelná a v se blíží kladné konstantě. Molekuly nebo články řetězce se odpuzují, což znamená, že se látka snadno rozpouští.
- Pro $T = \theta$ je vyloučený objem nulový. To lze interpretovat tak, že odpudivé a přitažlivé interakce se kompenzují.
- Pro $T < \theta$ je vyloučený objem záporný. Rozpustnost se zhoršuje, protože přitažlivé síly zapříčiňují shlukování molekul či článků polymeru.

Převáděno na rozpustnosti to znamená dobrou rozpustnost při vysokých teplotách a špatnou při nízkých.

Shrňme si hodnoty zobecněného vyloučeného objemu pro roztoky polymerů:

- Výše uvedené případ tuhých koulí spojených do řetízku odpovídá polymeru v tzv. atermálním rozpouštědle (v nezávisí na teplotě). Vyloučený objem je řádově $v = b^3$ na Kuhnův segment délky b , tj. $v \approx b^2 d$ na článek.
- V dobrém rozpouštědle je v kladný (odpudivé interakce převládají), ale menší než mezní hodnota $b^2 d$ na článek, $0 < v < b^2 d$ [příklad: polystyren (PS) v benzenu].
- V theta-rozpouštědle je $v = 0$ (příklad: PS v cyklohexanu, $t = 34.5^\circ\text{C}$). To znamená, že přitažlivé a odpudivé interakce se vyrovnají.
- Ve špatném rozpouštědle převládá přitažlivost. Platí $-b^2 d < v < 0$ (příklad: PS v ethanolu).
- V ne-rozpouštědle ($v \leq -b^2 d$) se již polymer vůbec nerozpouští (příklad: PS ve vodě).

16.5.3 Floryho teorie roztoku polymeru

Uvažujme lineární řetězec o N monomerech (článcích), který vytvoří klubko o velikosti (průměru) R v dobrém rozpouštědle, $v > 0$. Předpokládejme pro zjednodušení úvah, že monomery jsou uvnitř klubka rozmístěny rovnoměrně (ve skutečnosti je uprostřed klubka vyšší hustota než na okraji). Objem koule o průměru R je řádově R^3 (detailů jako $\pi/6$ si nebudeme v řádových odhadech všímat). Pravděpodobnost, že 1 monomer se dotkne jednoho z N jiných, je pak rovna vN/R^3 . Počet dotyků celkem je vN^2/R^3 . Energie jednoho dotyku je řádově $k_B T$. Vnitřní energie klubka je pak



$$U \approx k_B T v \frac{N^2}{R^3}$$

Entropii aproximujeme entropií natažení klubka o jeho velikost R , tedy

$$S \approx -\frac{k_B R^2}{Nb^2}$$

Helmholtzova energie je potom

$$F = U - TS \approx k_B T \left(v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Nb^2} \right) \quad (16.6)$$

Energetický člen klesá s velikostí klubka (je méně dotyků), entropický roste (čím menší klubko, tím menší entropie a větší člen $-TS$ v F). Funkce má proto minimum, které odpovídá průměrné velikosti klubka způsobené rovnováhou mezi energetickým a entropickým členem:

$$R = R_F \equiv v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5} \propto N^{3/5}$$

Výraz pro velikost je klubka obsahuje jiný exponent závislosti na počtu článků než u ideálního řetězce (kdy $R \propto N^{1/2}$), klubko jako důsledek odpuzivých sil více nabobtná (expanduje).

Floryho teorie obsahuje mnoho zjednodušujících předpokladů. Výpočet pomocí tzv. náhodné procházky bez protínání na 3D kubické mřížce vede k obdobnému výsledku s nepatrně odlišným exponentem, $R \propto N^{0.588}$. Jsou dobré důvody k víře, že reálný polymer v dobrém rozpouštědle se chová kvalitativně stejně a že hodnota $R \propto N^{0.588}$ je přesnější aproximací Floryho výsledku $R \propto N^{0.6}$.

Může být přehlednější přepsat výše uvedený vztah na

$$N \propto R^{5/3} \text{ Flory,} \quad N \propto R^{1.7} \text{ přesněji}$$

Exponent 5/3 resp. přesněji 1.7 je fraktální dimenzí polymeru v dobrém rozpouštědle neboli náhodné procházky bez protínání. (Pro ideální řetězec, čili náhodnou procházku [s protínáním], je tato dimenze 2.)

Velikost ideálního klubka stejné velikosti N je $R_{\text{id}} = bN^{1/2}$, poměr nabobtnání v dobrém rozpouštědle (po zahrnutí interakcí kvantifikovaných vyloučeným objemem v) je

$$\frac{R_{\text{F}}}{R_{\text{id}}} = \left(\frac{vN^{1/2}}{b^3} \right)^{1/5}$$

tj. klubko znatelně bobtná od $N > b^6/v^2$. Při zmenšování v k nule se zvětšuje hranice, od které je patrné bobtnání, menší klubka jsou téměř ideální.

Přepočítejme nyní sílu potřebnou k natažení klubka po zahrnutí interakcí. Klubko natahujeme silou f_x . Zatímco ideální blob má velikost $\xi \propto k^{1/2}$, pro Floryho blob (se zahrnutím interakce) platí $\xi \propto k^{5/3}$. Bloyy již jsou spojeny (skoro) za sebou, tedy natažení je $R_x = \xi N/k = N/k^{2/5}$. Počet článků blobu je $k = (N/R_x)^{5/2}$ a

$$\text{energie} = \frac{k_{\text{B}}TN}{k} = k_{\text{B}}T \left(\frac{R_x}{R_{\text{F}}} \right)^{5/2}$$

K natažení reálného řetězce v dobrém rozpouštědle stačí menší síla než pro ideální řetězec, protože odpuzování pomáhá i natahování. Síla není harmonická, pro větší výchylky roste rychleji.

Pokud bychom aplikovali Floryho teorii danou (16.6) na roztok polymeru ve špatném rozpouštědle, $v < 0$, dostali bychom minimum Helmholtzovy energie pro $R = 0$. Tento výsledek znamená, že se klubko bude smršťovat. Nesmrští se však až k nule, protože další jevy, které jsme do teorie nezahrnuli (tříčásticové interakce mezi částmi řetězce, pokles entropie po kondenzaci), způsobí, že se smršťování zastaví na hodnotě rovné $R \approx \text{const} \times N^{1/3}$. Konstanta je tím menší, čím horší je rozpouštědlo, až v ne-rozpouštědle máme kompaktní granuli polymeru.

16.5.4 Tepelný blob a struktura řetězce v roztoku

Výsledky můžeme reinterpretovat na základě představy tepelných blobů o typické hodnotě energie $k_B T$ ⁷. Tato oblast je (téměř) ideálním řetězcem; čím delší řetězec, tím větší odchylky od ideality. Velikost (průměr či průměrnou vzdálenost konec–konec) tepelného blobu označíme ξ_T , počet článků $= k_T$. Platí tedy (podle předpokladu ideality blobu)

$$\xi_T \approx b k_T^{1/2}$$

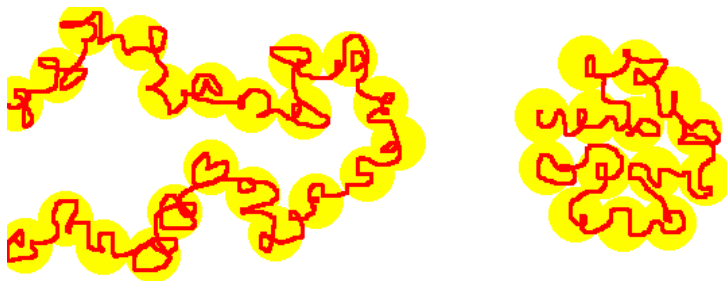
Energie blobu dle Floryho teorie je

$$U \approx k_B T |v| \frac{N^2}{\xi_T^3} \approx k_B T$$

Opakuji, že $v < 0$ pro špatné rozpouštědlo a $v > 0$ pro dobré rozpouštědlo. Z toho dostaneme

$$k_T \approx \frac{b^6}{v^2}, \quad \xi_T \approx \frac{b^4}{|v|}$$

⁷Velikost blobu je zde závislá na interakci popsané vyloučeným objemem a rovnováze energie–entropie. Je třeba tento mechanismus odlišit od úvah o entropické pružině, kdy byla velikost blobu dána energií harmonického oscilátoru (entropického původu) a závisela na síle.



Obrázek 16.6: Řetězec polymeru v dobrém a špatném rozpouštědle. **Vlevo:** V dobrém rozpouštědle jako náhodná procházka bez protínání složená z tepelných blobů. **Vpravo:** Ve špatném rozpouštědle jako kompaktní globule složená z tepelných blobů.

Podle předpokladů je řetězec kratší než řetězec v tepelném blobu za daných podmínek, $N < k_T$, ideálním řetězcem. Tato podmínka po dosazení k_T a odmocnění znamená $N^{1/2} < b^3/|v|$, čili $\xi = b^4/|v| > bN^{1/2}$, což je vskutku vzdálenost konec–konec pro ideální řetězec, čili počítali jsme dobře. Pro $v \rightarrow 0$ (theta-rozpouštědlo) roste velikost blobu nade všechny meze, protože celý řetězec je ideální. Naopak pro $|v| \approx b^3$ je blob malý ($\xi_T = b$); případ $v \approx b^3$ popisuje rozvinutý řetězec v atermálním rozpouštědle, případ $v \approx -b^3$ zkolabovaný řetězec v ne-rozpouštědle.

Představy o struktuře řetězce v různých rozpouštědlech můžeme shrnout následovně:

- V dobrém rozpouštědle (vyloučený objem $v > 0$) se řetězec chová jako náhodná procházka bez protínání N/k_T tepelných blobů, velikost klubka (end-to-end vzdálenost) je

$$R \approx \xi_T \left(\frac{N}{k_T} \right)^{0.588} \stackrel{\text{Flory}}{\approx} v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5}$$

ve shodě s Floryho teorií. Čím lepší rozpouštědlo, tím menší jsou globule, je jich více a řetězec víc nabobtná.

- Naopak ve špatném rozpouštědle ($v < 0$) se tepelné bloby těsně složí do globule o velikosti

$$R \approx \xi_T \left(\frac{N}{k_T} \right)^{1/3} \approx \frac{b^2}{|v|^{1/3}} N^{1/3}$$

Pro $v \rightarrow 0$ (blížíme se θ -rozpouštědлу) opět platí, že vzrůstá velikost tepelného blobu a i dosti dlouhé řetězce se chovají ideálně. Naopak čím horší rozpouštědlo, tím větší hustota Kuhnových monomerů v blobu a proto i globule. Extrémnímu případu polymeru v ne-rozpouštědle odpovídá kompaktní granule s minimem molekul rozpouštědla, tepelný blob je roven (Kuhnově) článku řetězce.

Pamatujte

Ideální řetězec je řetězec, jehož vzdálené segmenty vzájemně nijak neinteragují.

- Jeho tvar na krátkých vzdálenostech lze popsat Kuhnovou délkou (délkou segmentu ekvivalentního volně rotujícího řetězce), Floryho charakteristickým poměrem nebo perzistentní délkou.
- Na dlouhých vzdálenostech je ekvivalentní náhodné procházce (s protínáním) či trajektorii Brownova pohybu a má fraktální strukturu. Velikost klubka (konec–konec nebo gyační poloměr) je úměrná odmocnině počtu segmentů, $N^{0.5}$.

Pokud zahrneme interakce vzdálených segmentů, záleží, zda převládají přitažlivé či odpudivé síly:

- Při převaze odpuzování článků (polymer v dobrém rozpouštědle) se řetězec víc rozvine, má stále fraktální strukturu a velikost klubka je úměrná $N^{0.6}$. Je ekvivalentní náhodné procházce bez protínání.
- Pokud se přitažlivé a odpudivé síly vyrovnají (polymer v θ -rozpouštědle), chová se jako ideální řetězec.
- Při převaze přitahování (polymer ve špatném rozpouštědle) je globule více či méně kompaktní a její velikost je úměrná $N^{1/3}$.

Kapitola 17

Fázové rovnováhy a rozpustnost (jen MIKRO)

17.1 Stavové rovnice

17.1.1 Zředěné systémy

Mnohokrát jste se setkali se stavovou rovnicí ideálního plynu, $pV = nRT$ nebo $pV_m/RT = 1$ nebo $pV = Nk_B T$ nebo $p = cRT$ (kde $c = N/V$). Formálně stejná, $\Pi = cRT$, je rovnice pro osmotický tlak. Víte také, že tyto rovnice považují molekuly za bodové částice a zanedbávají jak přitažlivé, tak odpuzivé síly mezi nimi. To je však při vyšších hustotách nepřesné.

Nejjednodušší rovnicí, která bere v úvahu síly mezi molekulami, je tzv. viriálová stavová rovnice, která se píše ve tvaru nekonečné řady (rozvoje) v hustotě či koncentraci¹:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots \quad \text{nebo} \quad \Pi = cRT(1 + Bc + Cc^2 + \cdots)$$

Parametr B se nazývá druhý viriálový koeficient (či druhý osmotický viriálový koeficient). Metodami statistické termodynamiky se dá ukázat, že odpovídá interakci dvojic částic a

¹Koncentrace čisté látky se rovná převrácené hodnotě molárního objemu: $c = n/V = 1/(V/n) = 1/V_m$.

pro sféricky symetrické částice je roven

$$B = -\frac{N_A}{2} \int_0^\infty [\exp(-u(r)/k_B T) - 1] d\vec{r} = -2\pi N_A \int_0^\infty [\exp(-u(r)/k_B T) - 1] r^2 dr \quad (17.1)$$

kde $u(r)$ je párový interakční potenciál². Pozorný čtenář si jistě všiml, že $B = N_A v/2$, kde v je zobecněný vyloučený objem, rov. (16.5). Podobně C odpovídá interakci trojic molekul, atd. Viriálový rozvoj neexistuje pro nabitě částice (plasma a ionty v roztoku), protože integrál v (17.1) neexistuje. Význam má pro plyn s tím, že čím více viriálových koeficientů znám, tím hustší plyn jsem schopen přesně popsat. Viriálový rozvoj diverguje pro kapalinu, kde je molekula obklopena mnoha sousedy. Viriálové koeficienty závisí na teplotě, ale ne na hustotě, viz obr. 17.1.

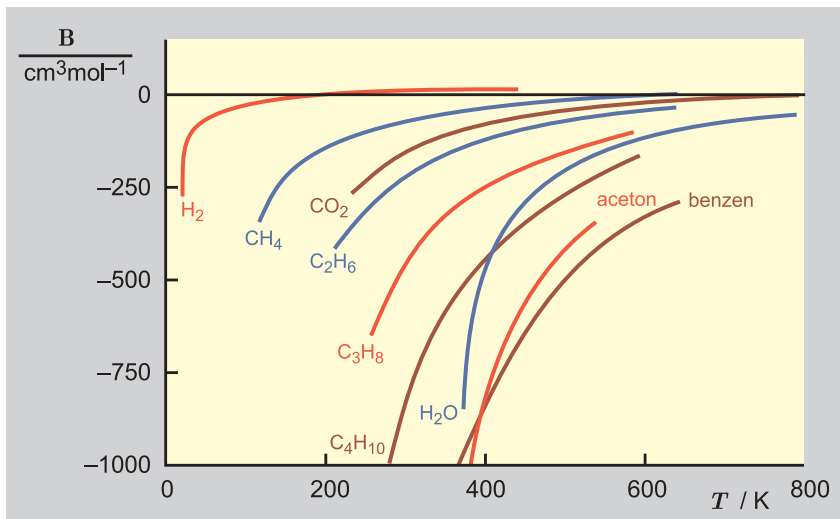
17.1.2 Kondenzované systémy

Chceme-li popsat kapalinu nebo zároveň kapalinu i páru, musíme tvar stavových rovnic ještě rozšířit. Školním příkladem je van der Waalsova stavová rovnice. Původně byla odvozena ze stavové rovnice ideálního plynu na základě následující záměny:

$$pV_m = RT \rightarrow \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (17.2)$$

- Člen V_m nahradíme $(V_m - b)$, protože molekuly nemají v reálném plynu k dispozici celý objem V_m , ale pouze část nezabranou ostatními molekulami (jejich vyloučeným objemem $b > 0$). Jinými slovy, tento člen bere v úvahu odpudivé interakce.
- Člen p nahradíme $(p + \frac{a}{V_m^2})$, kde $a > 0$. Tlak, který je dán nárazy molekul na stěnu, bude totiž menší díky přitažlivým silám (proto korekci přičítáme). Dále, každá narážející molekula je brzděna ostatními molekulami (u stěny působí přitažlivost

²Pro částice v roztoku tzv. efektivní potenciál nebo potenciál střední síly



Obrázek 17.1: Druhý viriálový koeficient různých látek v závislosti na teplotě. Za nízkých teplot je záporný (převládají přitažlivé interakce), za vyšších kladný (převládá odpuzování neboli vyloučený objem). Druhý viriálový koeficient je až na faktor $N_A/2$ rovný zobecněnému vyloučenému objemu molekuly [10] (převzato z FCH II)

jen směrem do plynu), síla na molekulu je v průměru úměrná koncentraci okolních molekul (nepřímo molárnímu objemu), ale za nižší koncentrace je celkový počet narážejících molekul také menší, a proto je korekce nepřímo úměrná V_m^2 .

Z didaktických důvodů odvodíme van der Waalovu rovnici ještě jednou, a to pomocí Helmholtzovy energie. Ta má dvě části, energetickou (interakční) a entropickou:

- Molární entropie ideálního plynu je (až na aditivní konstantu) rovna $R \ln V_m$. Na základě stejného argumentu jako výše je entropie van der Waalova plynu rovna $S_m = R \ln(V_m - b)$, protože dostupný prostor (ve kterém jsou molekuly již rozmístěny náhodně) je menší.

- Vnitřní energie ideálního plynu je nula, u reálného plynu je korekce úměrná koncentraci (na mol plynu), protože v okolí molekuly je interagujících molekul v průměru méně, tedy $U_m = -a/V_m$. Korekce je záporná, protože se molekuly přitahují.

Helmholtzova energie je pak

$$F_m = U_m - TS_m = -a/V_m - RT \ln(V_m - b)$$

Tlak je roven minus derivaci podle objemu

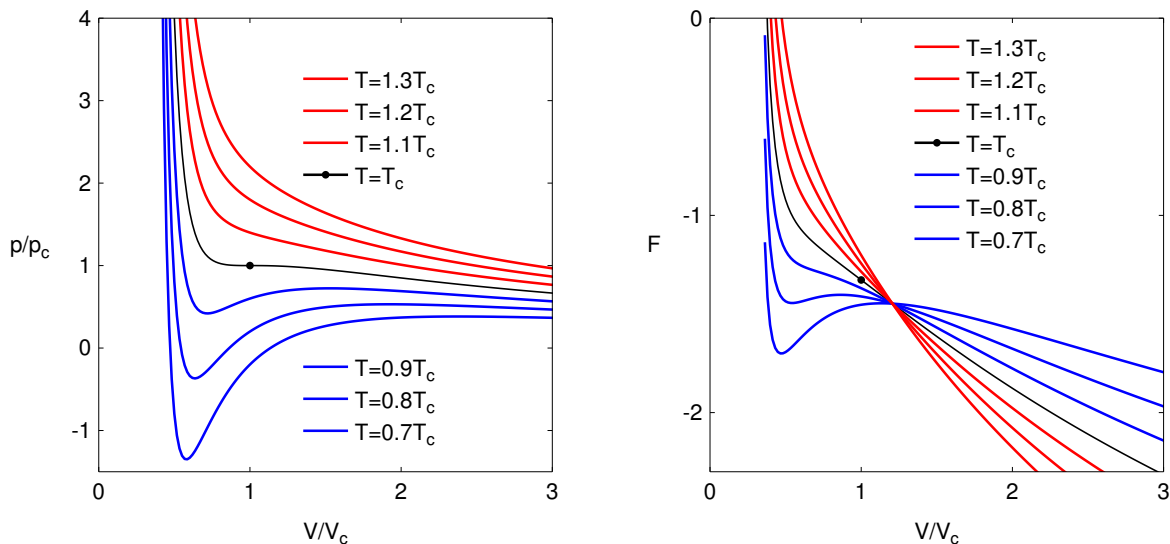
$$p = -\frac{\partial F_m}{\partial V_m} = -\frac{a}{V_m^2} + \frac{RT}{V_m - b} \quad (17.3)$$

což je to samé co (17.2).

Pokud si tlak daný vzorcem (17.3) nakreslíme jako funkci objemu pro několik hodnot teploty, dostaneme soustavu křivek, viz obr. 17.2 vlevo. Červené ($T > T_c$) jsou podobné izotermám ideálního plynu a není na nich nic podezřelého. Modré ($T < T_c$) však neodpovídají závislosti tlaku na objemu žádné reálné látky, která je v termodynamické rovnováze, protože tlak takové látky musí s rostoucím objemem klesat (podmínka mechanické stability) a prostřední část křivky této podmínce nevyhovuje. Stejně problémy jsou vidět na integrovaných křivkách Helmholtzovy energie vpravo (tlak je až na znaménko derivací Helmholtzovy energie), protože Helmholtzova energie systému v termodynamické rovnováze je vždy **konvexní funkcí objemu a teploty**³ a modré křivky ($T < T_c$) tomu nevyhovují. Výsledky musíme proto dále interpretovat.

Skutečnou závislost tlaku na objemu za nižších teplot znáte z kurzu Fyzikální chemie I, viz obr. 17.3 vlevo. Obsahuje vodorovnou část, která popisuje kapalinu a páru v rovnováze. Na obr. 17.4 je schematicky znázorněna příslušná Helmholtzova energie (mínus integrál tlaku podle objemu). Fázová rovnováha kapalina–pára je pak popsána modrou společnou tečnou. Původní křivka predikovaná van der Waalsovou rovnicí leží *nad* touto

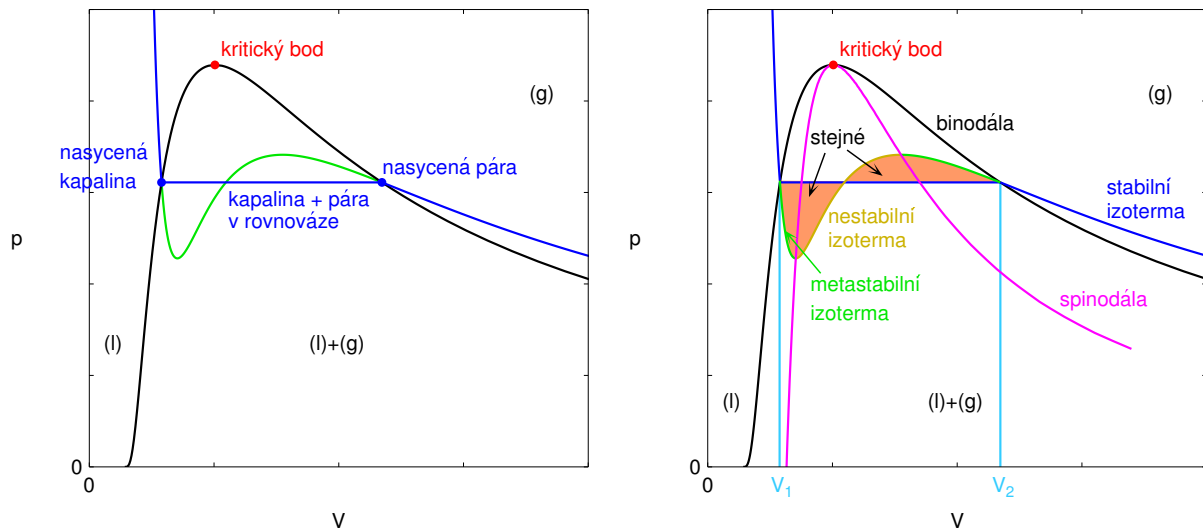
³Platí i pro vnitřní energii, entalpii i Gibbsovu energii vždy jako funkci přirozených proměnných.



Obrázek 17.2: Van der Waalsovy izotermy. **Vlevo:** závislost redukovaného tlaku p/p_c na redukovaném objemu pro několik teplot. **Vpravo:** Závislost Helmholtzovy energie (libovolné jednotky) na redukovaném objemu pro několik teplot. Index c označuje kritický bod

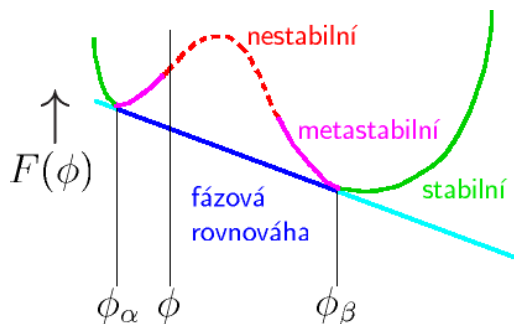
úsečkou a odpovídá *větší* Helmholtzově energii, systém v takovém stavu tedy nemůže být v rovnováze. Pokud bychom látku v takovém stavu vyrobili (např. prudkým ochlazením), rozpadne se na dvě fáze, jejichž zastoupení je dáno pákovým pravidlem a Helmholtzova energie je dána odpovídající lineární kombinací (proto úsečka) obou čistých stavů (kapalina a pára) a Helmholtzova energie se zmenší. Dodejme, křivka koexistence obou fází v rovnováze (v prostoru parametrů jako jsou teplota, tlak, objem, složení) se nazývá **binodála**, ve fázovém diagramu odděluje jednofázovou oblast od dvoufázové v rovnováze.

Části křivek Helmholtzovy energie ležící nad společnou tečnou však jistou interpretaci mají. Těsně za bodem fázové rovnováhy popisují **metastabilní stav**. Druhá derivace



Obrázek 17.3: Fázový diagram van der Waalsovy tekutiny. Binodála odděluje jednofázovou oblast od dvofázové, spinodála odděluje oblast, kde je jedna fáze metastabilní od nestabilní oblasti

$\partial^2 F / \partial V^2 > 0$ je zde stále kladná (jinými slovy $\partial p / \partial V < 0$), tedy F je lokálně konvexní a daná fáze je lokálně stabilní čili metastabilní (např. přesycená pára, přehřátá kapalina). K přechodu na stabilní fázi dochází po nějaké době mechanismem nukleace. Nejsme-li příliš daleko od bodu fázového přechodu, může být bariéra Helmholtzovy nebo Gibbsovy energie při homogenní nukleaci tak velká, že stav je z praktického hlediska stabilní. Pokud však $\partial^2 F / \partial V^2 < 0$ neboli $\partial p / \partial V > 0$, dochází k rozpadu na fáze okamžitě – stav je **ne-stabilní**. Tomuto jevu se říká **spinodální dekompozice**, viz „rychle ochlazený systém“ na obr. 17.8, Bod oddělující metastabilní a nestabilní část je charakterizovaný podmínkou $\partial^2 F / \partial V^2 = 0$ (inflexní bod) a křivka jeho závislosti na objemu, tlaku příp. teplotě se



Obrázek 17.4: Schematická závislost Helmholtzovy energie na objemu nebo objemovém zlomku. Obdobně vypadá závislost Gibbsovy energie na složení (pracujeme-li za konstantního tlaku a teploty)

nazývá **spinodála**⁴.

17.2 Floryho–Hugginsova teorie

17.2.1 Mřížkový model směsi

Uvažujme model látky složený z „monomerů“ (nikoliv nutně chemických či Kuhnových) v (nespecifikované) mřížce. Položením na mřížku je zároveň splněn Amagatův zákon (objem se smícháním nezmění). Molekula A necht' zaujímá $\mathcal{N}_A$ mřížkových bodů („članků řetězce“), molekula B podobně $\mathcal{N}_B$ mřížkových bodů, viz obr. 17.5.

⁴Pojmy nestabilita a spinodála jsou zavedeny na základě **přibližného** modelu typu středního pole a jsou tedy pouze přibližně definovány. Nemůžeme s libovolnou přesností měřit veličiny pro metastabilní stav, protože ho nemáme k dispozici nekonečně dlouhou dobu – po nějaké době dojde k fázovému přechodu. To je statisticko-termodynamická analogie Heisenbergova principu neurčitosti.

Počet stavů molekuly A na mřížce o počtu vrcholů n_A je

$$W_A = n_A W_{i,A}$$

kde $W_{i,A}$ je počet konformací (bez ohledu na translace, v příkladu z obr. 17.5 je $W_{i,A} = W_{i,B} = 2$, totiž vodorovně a svisle). Počet translací je roven počtu vrcholů, n_A . Počet stavů molekuly A na mřížce o počtu vrcholů $n = n_A + n_B$ (po smíchání s B) je

$$W = n W_{i,A+B}$$

kde $W_{i,A+B}$ je počet konformací molekuly A ve směsi s B. Pro míchání chemicky podobných látek předpokládáme, že $W_{i,A} = W_{i,A+B}$. Změna entropie látky A je

$$\Delta_{\text{mix}} S_A = k_B \ln W - k_B \ln W_A = -k_B \ln(n_A/n) \equiv -k_B \ln \phi_A$$

kde ϕ_A je objemový zlomek (všechny monomery neboli mřížkové body mají stejný objem). Počet molekul typu A je $n_A/\mathcal{N}_A$. Pro obě molekuly:

$$\Delta_{\text{mix}} S = -k_B \left(\frac{n_A}{\mathcal{N}_A} \ln \phi_A + \frac{n_B}{\mathcal{N}_B} \ln \phi_B \right)$$

Směšovací entropie na jeden vrchol mřížky (budeme značit $\overline{\text{pruhem}}$) je

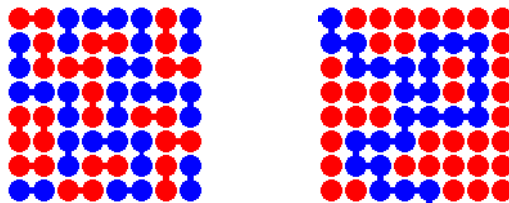
$$\Delta_{\text{mix}} \overline{S} = \frac{\Delta_{\text{mix}} S}{n} = -k_B \left(\frac{\phi_A}{\mathcal{N}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\mathcal{N}_B} \ln \phi_B \right)$$

Pro monomery ($\mathcal{N}_A = \mathcal{N}_B = 1$) o stejném objemu ($\phi_A = x_A$):

$$\Delta_{\text{mix}} \overline{S}_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

což je ideální směšovací entropie, kterou si jistě pamatujete z Fyzikální chemie I, viz obr. 2.3. Pro roztok jedné makromolekuly A v rozpouštědle B

$$\Delta_{\text{mix}} \overline{S} = -k_B \left(\frac{\phi_A}{\mathcal{N}_A} \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right)$$



Obrázek 17.5: Vlevo: mřížkový model směsi dimerů ($\mathcal{N}_A = \mathcal{N}_B = 2$), vpravo: mřížkový model polymeru v rozpouštědle ($\mathcal{N}_A \gg 1, \mathcal{N}_B = 1$),

což je méně.

Roztok s ideální směšovací entropií, tj. náhodným (rovnoměrným a nekorelovaným) rozmístěním molekul (např. na mřížce), ale obecně neideální energií (entalpií), se nazývá **regulární roztok**. Bývá dobrou aproximací, jsou-li změny energie malé, takže jsou malé i odchylky od náhodného rozdělení. Na stejné úrovni aproximace jsme již odvodili van der Waalovu rovnici: předpokládali jsme, že molekuly jsou v mezích daných vyloučeným objemem rozmístěny náhodně, nicméně jsme uvažovali změnu energie danou zprůměrovaným (tj. náhodným) rozmístěním molekul v okolí.

Pro výpočet energie uvažujme pouze interakce nejbližších sousedů v mřížce. Počet sousedů jednoho vrcholu čili koordinační číslo mřížky označíme z , např. pro čtvercovou mřížku $z = 4$. Energii každého páru A–A označme u_{AA} , atd. Předpokládáme náhodné rozmístění molekul na mřížce, a proto pravděpodobnost nalezení molekuly A na vybraném vrcholu mřížky je ϕ_A . Pravděpodobnost nalezení další molekuly A hnedle vedle je pak ϕ_A , počet takových sousedů je z , ale protože interakce je párová a stejnou úvahu můžeme učinit i pro druhou molekulu A, je energie připadající na interakci A–A rovna $\frac{z}{2}u_{AA}$ na jeden vrchol mřížky. Po obdobném výpočtu pro interakce A–B a B–B dostaneme střední energie směsi monomerů ($\mathcal{N}_A = \mathcal{N}_B = 1$) na mřížce (na jeden vrchol)

$$\bar{U} = \frac{z}{2} [u_{AA}\phi^2 + 2u_{AB}\phi(1 - \phi) + u_{BB}(1 - \phi)^2]$$

kde jsme pro jednoduchost označili $\phi = \phi_A$, $\phi_B = 1 - \phi_A$. Směšovací vnitřní energie je tedy (na jeden vrchol mřížky)

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}\bar{U} &= \bar{U} - \bar{U}_A - \bar{U}_B = \bar{U} - \frac{z}{2}u_{AA}\phi - \frac{z}{2}u_{BB}(1 - \phi) \\ &= \frac{z}{2}\phi(1 - \phi)(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}) \\ &= \chi\phi(1 - \phi)k_B T\end{aligned}$$

kde jsme zavedli **Floryho interakční parametr**

$$\chi = \frac{z}{2} \frac{2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}}{k_B T} \quad (17.4)$$

Floryho interakční parametr závisí na teplotě. V nejjednodušším případě můžeme předpokládat, že interakční energie závisí na teplotě lineárně, $u \approx u_0 + CT$, kde C je tepelná kapacita. Pak

$$\chi \approx A + \frac{B}{T}$$

kde A a B jsou konstanty.

Nyní již můžeme napsat výraz pro Helmholtzovu energii směsi (na 1 vrchol mřížky):

$$\Delta_{\text{mix}}\bar{F} = \Delta_{\text{mix}}\bar{U} - T\Delta_{\text{mix}}\bar{S} = k_B T \left[\frac{\phi}{\mathcal{N}_A} \ln \phi + \frac{1 - \phi}{\mathcal{N}_B} \ln(1 - \phi) + \chi\phi(1 - \phi) \right]$$

Pro regulární roztok monomerů ($\mathcal{N}_A = \mathcal{N}_B = 1$) nebo chcete-li binární slitinu dostaneme vztah

$$\Delta_{\text{mix}}F = k_B T [\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi\phi(1 - \phi)]$$

který poprvé odvodil Hildebrand. Pro roztok polymeru A v rozpouštědle B dostaneme Floryho–Hugginsovu teorii

$$\Delta_{\text{mix}}F = k_B T \left[\frac{\phi}{\mathcal{N}_A} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi\phi(1 - \phi) \right]$$

Entropická část (členy s $\ln$) je vždy konvexní funkcí ϕ (a nadto derivace v koncích intervalu jsou nekonečné). Interakční (energetický člen) je obvykle kladný (pak je konkávní). Je-li interakční člen dost velký [χ velké $\Rightarrow u_{AB} \gg (u_{AA} + u_{BB})/2$], převládne a systém se rozpadne na dvě fáze.

17.2.2 Příklad: symetrická tavenina polymerů

Výpočty s Floryho–Hugginsovou teorií jsou zvláště jednoduché pro symetrickou taveninu polymerů či symetrickou směs (obě molekuly jsou stejně velké – třeba směs optických antipodů nějaké látky s asymetrickým uhlíkem nebo směsný krystal).

Binodála je dána podmínkou společné tečny. To znamená obecně řešit soustavu dvou rovnic o dvou neznámých, složení (objemový zlomek) první fáze $\bar{\phi}$ a druhé fáze $\bar{\bar{\phi}}$. V případě symetrické směsi platí $\bar{\phi} + \bar{\bar{\phi}} = 1$ a společná tečna je rovnoběžná s osou x (ϕ), takže nám stačí jen jedna rovnice

$$\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} \bar{F}}{\partial \phi} = \frac{\partial}{\partial \phi} k_B T \left[\frac{\phi}{\mathcal{N}} \ln \phi + \frac{1-\phi}{\mathcal{N}} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right] = 0$$

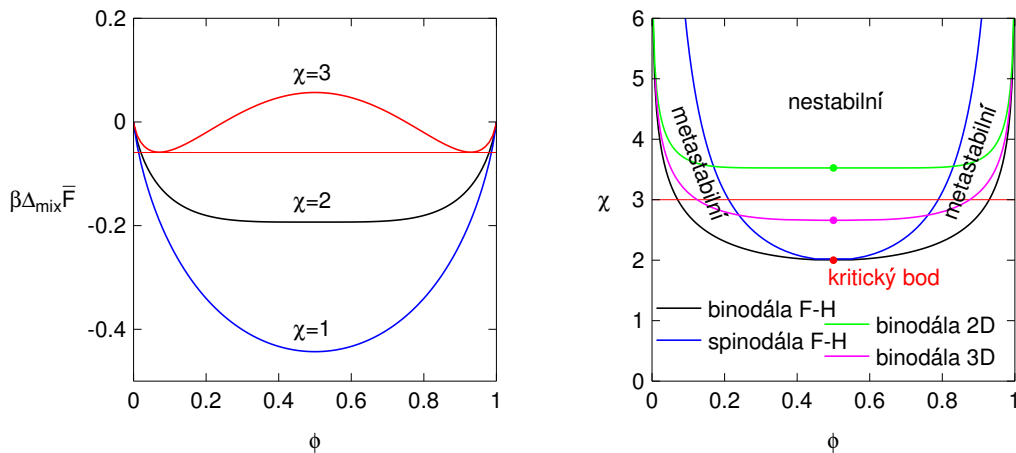
kde $\mathcal{N} = \mathcal{N}_A = \mathcal{N}_B$. Rovnici nelze vyřešit⁵ pro ϕ , lze však vyjádřit χ pomocí $\bar{\phi}$:

$$\chi = \frac{\ln [\bar{\phi}/(1-\bar{\phi})]}{(2\bar{\phi}-1)\mathcal{N}}$$

Podobně z podmínky pro inflexní bod

$$\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}} \bar{F}}{\partial \phi^2} = 0$$

⁵Tj. vyjádřit kořen pomocí elementárních funkcí



Obrázek 17.6: Symetrická směs monomerů podle Floryho–Hugginsovy (F-H) resp. Hildebrandovy teorie: vlevo Helmholtzova energie, vpravo fázový diagram. Pro $\chi < 2$ je směs homogenní, při $\chi > 2$ dochází k rozmišlení. Rovnováha je dána společnou tečnou (tenká červená čára vlevo), body dotyku s křivkou Helmholtzovy energie dávají složení koexistujících fází (binodála vpravo). Je-li křivka Helmholtzovy energie lokálně konvexní, je stav metastabilní, je-li konkávní, je nestabilní. Metastabilní oblasti končí v inflexním bodě (vlevo) spinodálou (modrá křivka vpravo). Pro $\chi = 2$ je směs při stechiometrickém složení kritická. Pro srovnání s F-H je zobrazeno přesné řešení pro čtvercovou (2D) a kubickou (3D) mřížku (Isingův model)

dostaneme spinodálu. Implicitní a explicitní řešení jsou

$$\chi = \frac{1}{2\mathcal{N}} \left(\frac{1}{\phi_{\text{sp}}} + \frac{1}{1 - \phi_{\text{sp}}} \right), \quad \phi_{\text{sp}} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{2\mathcal{N}\chi}}$$

Pro kritický bod z důvodů symetrie platí $\phi = 1/2$. Pak obě podmínky pro kritický bod, $\partial^2 \Delta_{\text{mix}} \bar{F} / \partial \phi^2 = \partial^3 \Delta_{\text{mix}} \bar{F} / \partial \phi^3 = 0$, jsou splněny pro $\chi = 2/\mathcal{N}$.

Již jsme se zmínili, že závislost χ na teplotě lze často vyjádřit ve tvaru $\chi = A + B/T$.

Tabulka 17.1: Hodnoty Hildebrandova parametru δ pro několik vybraných látek

látka	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$	látka	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$
n-hexan	15	poly(ethylen)	16
chloroform	19	PVC	19
ethanol	26	nylon 6,6	28
voda	48	(hydroxyethyl)methakrylát	52

Zpravidla platí $B > 0$, se zvyšující teplotou se Floryho parametr zmenšuje a obě látky se snáze mísí. Teplota, kdy se vyskytne kritický bod (pro výše studovanou symetrickou směs pro $\chi = A + B/T = 2/\mathcal{N}$), se pak nazývá **horní kritická rozpouštěcí teplota** (UCST, *upper critical solution temperature*): nad touto teplotou je systém homogenní, pod ní dochází (při určitém složení) k rozpadu na dvě fáze. Výjimečně nastává $B < 0$ a v systému je dolní kritická rozpouštěcí teplota (LCST, *lower critical solution temperature*); příkladem je poly(N-isopropylakrylamid) ve vodě.

17.2.3 Hustota kohezní energie a Hildebrandův parametr rozpustnosti

Hodnoty párové energie u_{AA} potřebujeme nějak odvodit z experimentálních údajů. Předpokládejme proto, že jednotkový objem látky A rozebereme na jednotlivé molekuly a ty přeneseme „do nekonečna“, kde můžeme interakční energii zanedbat. Tato energie, tzv. hustota kohezní energie, je rovna objemové výparné (či sublimační) vnitřní energii:

$$\Delta_{\text{vap}}U_V = \frac{\Delta_{\text{vap}}U_m}{V_m} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m - RT}{V_m}$$

V poslední rovnosti jsme ji převedli na entalpii, která je lépe přímo měřitelná a tabelovaná, předpokládající jednak mnohem větší objem par než je objem kondenzované fáze, jednak ideální chování par. Tzv. **Hildebrandův parametr rozpustnosti** je definován jako odmocnina hustoty kohezní energie

$$\delta = \sqrt{\Delta_{\text{vap}} U_V} \quad (17.5)$$

Měří se v $\text{MPa}^{1/2}$, lze se setkat i s jednotkou $(\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$. Pro převod platí

$$(\text{cal cm}^{-3})^{1/2} = [4.184 \text{ J} \cdot (0.01 \text{ m})^{-3}]^{1/2} = 2045.5 \text{ Pa}^{1/2} = 2.0455 \text{ MPa}^{1/2}$$

Pokračujme dále v budování mřížkové teorie rozpustnosti a označme symbolem v_0 objem připadající na jeden mřížkový bod. Energie připadající na jeden vrchol mřížky v čisté látce A je pak

$$-\frac{zu_{\text{AA}}}{2} = v_0 \Delta_{\text{vap}} U_V = v_0 \delta_{\text{A}}^2$$

kde z je koordinační číslo, každá molekula (segment) tedy sousedí v mřížce se z jinými. Ve vzorci je minus, protože energie u_{AA} je záporná (látka drží pohromadě). Faktor $1/2$ vyplývá z toho, že energie je párová: Představte si, že z látky vyjmeme jednu molekulu (segment na mřížkovém bodu). K tomu ovšem potřebujeme energii $-zu_{\text{AA}}$, protože jsme přerušili z vazeb. Avšak po této operaci má každý z těchto z sousedů jednu vazbu nenasyčenou. V kondenzované fázi dojde ke spárování a obnovení $z/2$ vazeb. Obdobně pro látku B

$$-\frac{zu_{\text{BB}}}{2} = v_0 \Delta_{\text{vap}} U_V = v_0 \delta_{\text{B}}^2$$

Obě párové energie u_{AA} a u_{BB} tak máme snadno experimentálně dostupné. Horší je to s křížovou interakcí u_{AB} . Ukazuje se, že pro Londonovy interakce je dobrou aproximací geometrický průměr obou interakcí čistých látek (až na znaménko: u_{AB} je také záporné),

$$-\frac{zu_{\text{AB}}}{2} = \frac{z\sqrt{u_{\text{AA}}u_{\text{BB}}}}{2} = v_0 \delta_{\text{A}} \delta_{\text{B}} \quad (17.6)$$

Vztahům tohoto typu pro odhad parametrů interakce mezi dvěma různými látkami z parametrů čistých látek se říká **kombinační pravidlo**. Toto nejjednodušší pravidlo však ztrácí přesnost pro polární látky nebo pro látky s vodíkovými vazbami. Proto se občas modifikuje, např. zavedením empirického parametru: $-\frac{zu_{AB}}{2} = v_0(1 - k_{12})\delta_A\delta_B$.

Floryho intrakční parametr lze za předpokladu platnosti (17.6) přepsat do tvaru

$$\chi = \frac{z}{2} \frac{2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB}}{k_B T} = \frac{v_0}{k_B T} (\delta_A^2 - 2\delta_A\delta_B + \delta_B^2) = \frac{v_0}{k_B T} (\delta_A - \delta_B)^2$$

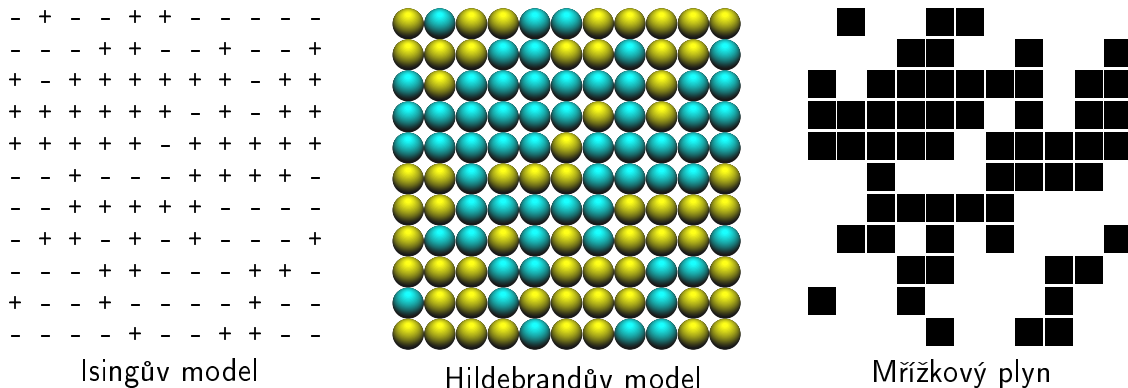
Protože čím menší χ , tím snáze se látky v sobě rozpouštějí, lze očekávat, že látky s podobným δ se v sobě budou rozpouštět. Teorie však špatně funguje pro silně polární látky a látky s vodíkovými vazbami, jak je vidět z příkladu nylonu v tab. 17.1, který je v ethanolu nerozpustný (rozpouští se však v *m*-kresolu, tj. 3-methyl fenolu).

17.3 Malý výlet za hranici klasických modelů

17.3.1 O původu aproximací

Ani van der Waalsova rovnice ani Hildebrandovo či Floryho–Hugginsovo řešení nejsou přesné. Vycházejí z představy náhodného rozmístění molekul, na jejichž základě počítají střední (přitažlivou) interakci. Postupy tohoto typu byly použity či objeveny několikrát nezávisle a patří do skupiny metod či aproximací **středního pole** (*mean-field*).

Přes svou přibližnost dávají aproximace středního pole kvalitativně správně fázové rovnováhy i kritický bod a předpovídají též, kdy je systém metastabilní (a nová fáze vzniká nukleací) a kdy nestabilní (nové fáze vznikají spinodální dekompozicí). Kvalitativně správně popisují i azeotropy jakož i mnohdy topologicky velmi složité fázové diagramy kombinující kritické body, azeotropy, trojné body aj. i u vícekomponentových směsí.



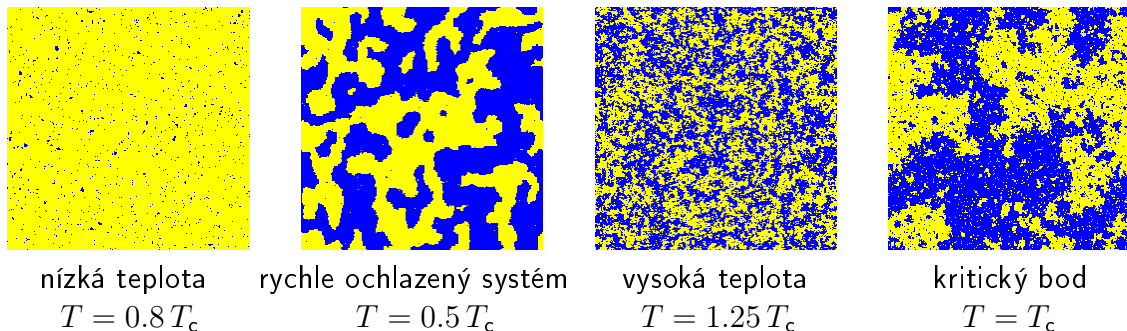
Obrázek 17.7: Isingův model a jeho ekvivalenty

17.3.2 Isingův model

Při budování Hildebrandovy teorie jsme provedli mnoho aproximací, kterými jsme popsali interakce reálných látek. **a)** Molekuly jsme umístili na pravidelnou mřížku. **b)** Do výpočtů jsme zahrnuli jen interakce nejbližších sousedů na mřížce a zanedbali síly mezi vzdálenějšími molekulami. Model je tak ekvivalentní směsnému krystalu s interakcí nejbližších sousedů. Nakonec jsme tento zjednodušený model přibližně řešili tak, že jsme **c)** použili aproximaci středního pole.

Může být zajímavé přesně (tj. bez aproximace **c)** vyřešit model binární směsi monomerů daný aproximacemi **a)** a **b)**. Takový model je ekvivalentní známému modelu feromagnetu nazývanému **Isingův model**. S každým vrcholem mřížky (omezíme se na čtvercovou nebo kubickou) je spojena skalární proměnná s_i , která se nazývá spin a která nabývá pouze dvou hodnot $+1$ nebo -1 . Konfigurační energie je dána vztahem

$$U = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j + h \sum_i s_i \quad (17.7)$$



Obrázek 17.8: Typické konfigurace dvoudimenzionálního Isingova modelu. Model jako feromagnet: modrá je spin (magnet) nahoru, žlutá dolů; model jako binární směs: modrá je molekula A, žlutá je molekula B

kde J je síla interakce (pro feromagnet je $J > 0$) a h je vnější magnetické pole. První suma je přes všechny dvojice nejbližších sousedů $\langle i, j \rangle$ (hrany mřížky) a druhá suma přes všechny vrcholy. Isingův model je exaktně řešitelný v jedné a pro $h = 0$ i ve dvou dimenzích, ve fyzikálně zajímavých třech dimenzích musíme použít buď aproximativní řešení nebo simulace. Podkritické (dvofázové) oblasti za nízkých teplot odpovídá feromagnet, kde jsou všechny spiny jedním směrem, viz obr. 17.8. Kritickému bodu odpovídá tzv. Curieův bod, kdy látka přestává být feromagnetická. Za vyšších teplot je látka paramagnetická.

Jinou variantou na totéž téma je **mřížkový plyn** (*lattice gas*). Je to vlastně Hildebrandova teorie binární směsi, kde jedna složka je nahrazena vakuem. Je to nejhrubší model pro systém klasicky interagujících částic. Celý uvažovaný prostor, ať už plochu či objem, si rozdělíme na malé buňky a předpokládáme, že částice leží ve středech buněk. V jedné buňce je maximálně jedna částice (odpudivá interakce), přitažlivou interakci omezuje na sousedící buňky obsazené částicemi. Tento model s jistým chemickým potenciálem částic je ekvivalentní Isingovu modelu (s $h \neq 0$) resp. nesymetrické Hildebrandově směsi.

Model popisuje za nízkých teplot dvě fáze v rovnováze: kondenzovanou (molekuly jsou u sebe, tu a tam je mezi nimi mezera) a plyn (molekuly jsou tu a tam v prostoru), kritický bod i nadkritický hustý plyn.

Pro Isingův model bez pole (neboli symetrickou Hildebrandovu směs) ve dvou dimenzích je dokonce známo přesné (analytické) řešení, které je nakresleno na obr. 17.6⁶, ve třech dimenzích je nakreslený výsledek založen na simulacích metodou Monte Carlo⁷. Vidíme, že ve vyšší dimenzi funguje metoda středního pole lépe. Je to proto, že každý atom má více sousedů, a proto je průměrná hodnota jejich energie vypočtena přesněji⁸.

17.3.3 Renormalizace

Na obr. 17.6 jsme viděli, že nejhorší shoda Hildebrandovy teorie s přesným řešením modelu je v blízkosti kritického bodu. Pokusme se v rámci malého populárního výletu do moderní teorie fázových přechodů vysvětlit, proč.

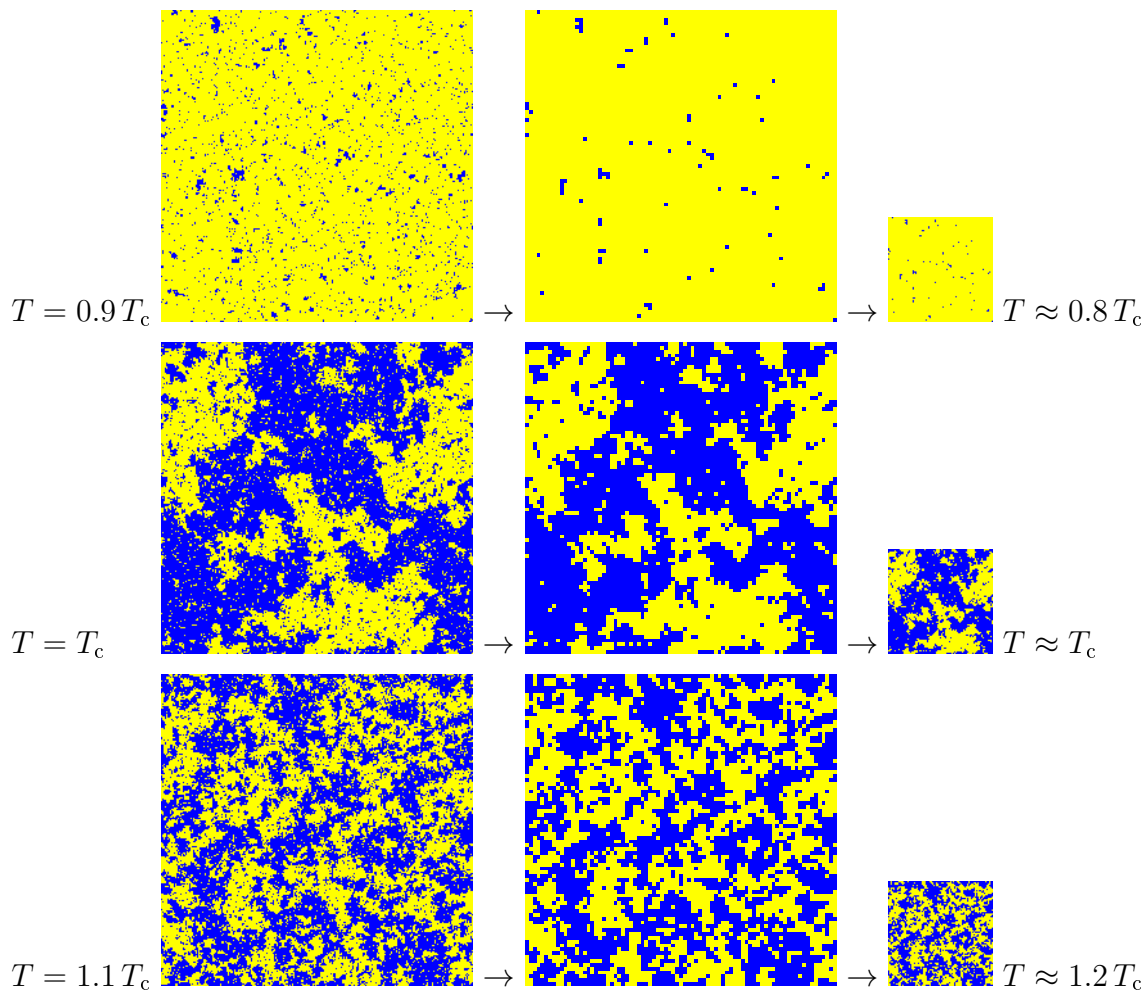
Zavedeme **renormalizaci** konfigurace. Rozdělíme si mřížku na čtverečky 3×3 nebo krychličky $3 \times 3 \times 3$ a každý nahradíme jedním čtverečkem (krychličkou), který obarvíme převládající barvou (např.  $\rightarrow$ ). Vidíme (viz obr. 17.9), že konfigurace za teploty nižší než je kritická po renormalizaci „vypadá stejně“⁹ jako konfigurace původního systému za teploty nižší, naopak renormalizovaná nadkritická konfigurace „vypadá stejně“ jako konfigurace za teploty vyšší. Jen kritická konfigurace se renormalizací nemění. Renormalizací se tedy vzdalujeme od kritického bodu. V kritické konfiguraci přetrvávají poměrně velké fluktuace hustoty i na značných vzdálenostech či ve velkých oblastech. I zde platí, že na čím větší oblast se dívám z větší dálky, tím homogennější systém vidím, ale v kritickém bodě se k tomuto homogennímu systému blížím velmi pomalu; tak pomalu, že i v ob-

⁶Lars Onsager (1944)

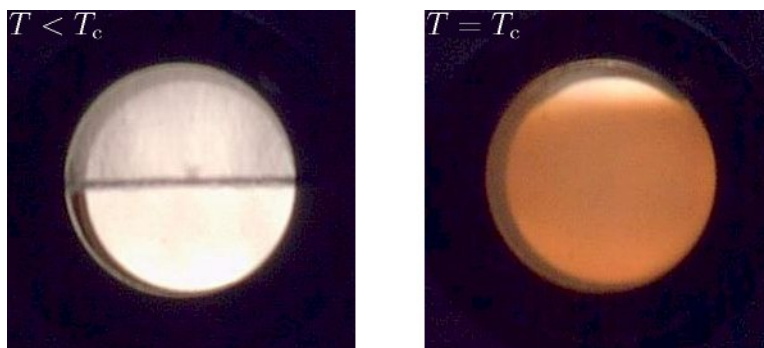
⁷A.L. Talapov, H.W.J. Blöte: J. Phys. A **29**, 5727–5734 (1996)

⁸Dá se ukázat, že v limitě nekonečnědimenzionálního prostoru je metoda středního pole přesná.

⁹Po přesnější matematické specifikaci pojmu „vypadat stejně“ se zjistí, že to ve 2D není úplně pravda, ale netřeba se znepokojovat, v zajímavějším případě 3D prostoru postup projde.



Obrázek 17.9: Renormalizace konfigurace Isingova modelu. Každý čtvereček 3×3 nahradíme jedním větším s převládající barvou a pak zmenšíme



Obrázek 17.10: Fluktuace hustoty v kritickém bodě dosahují velikosti srovnatelné s vlnovou délkou světla a jsou pozorovatelné jako kritická opalescence (SF_6 podle www.physics.brown.edu)

lastech srovnatelných s vlnovou délkou světla jsou fluktuace viditelné a projevují se jako tzv. **kritická opalescence**, a to i u nepolymerních systémů (viz obr. 17.10). Renormalizací ovšem tyto fluktuace opět zvýrazním, malá část systému tedy vypadá podobně jako systém velký – kritická fáze je náhodný fraktál.

17.3.4 Kritické exponenty

Teorie středního pole a všechny postupy, které v sobě tento princip mají (klasické stavové rovnice, modely aktivitních koeficientů aj.) dávají pro rozdíl hustot či objemových zlomků v závislosti na teplotě v blízkosti kritického bodu parabolickou závislost

$$\rho^{(l)} - \rho^{(g)} \text{ nebo } \bar{\phi} - \bar{\bar{\phi}} \approx \text{const}(T - T_c)^{1/2} \quad \text{pro } T \approx T_c$$

Tomu se říká **klasické chování**. Neodpovídá však realitě. Podrobný rozbor založený na renormalizačních výpočtech s 3D Isingovým modelem i dalšími modely a rovněž experimenty s nejrůznějšími systémy (kapalina–pára, směs dvou kapalin, feromagnet) dávají

chování tvaru

$$\rho^{(l)} - \rho^{(g)} \text{ nebo } \bar{\phi} - \bar{\bar{\phi}} \approx \text{const}(T - T_c)^\beta \text{ pro } T \approx T_c$$

kde $\beta = 0.326419(3)$ je **kritický exponent**. Rozdíl hustot (objemových zlomků) mezi oběma fázemi se blíží k nule pro $T \rightarrow T_c$ pomaleji, než předpovídá klasická teorie.

Toto chování jakož i fraktální charakteristiky kritické fáze a další kritické exponenty (např. závislost povrchového napětí na teplotě blízko kritického bodu) jsou *univerzální* bez ohledu na detaily interakce mezi částicemi.

Pamatujte

Floryho–Hugginsova teorie popisuje fázové chování polymerů a dalších látek. Vychází z následujících předpokladů:

- Segmenty (části molekul či celé molekuly) jsou umístěny ve vrcholech mřížky.
- Molekuly jsou rozmístěny zcela náhodně a mají i náhodné konformace, což nám umožňuje spočítat směšovací entropii.
- Přitažlivé síly jsou aproximovány interakcí nejbližších sousedů, z čehož vypočtu směšovací vnitřní energii.
- Z entropie a vnitřní energie spočtu Helmholtzovu energii a z ní fázový diagram.

Hildebrandův rozpustnostní parametr je roven odmocnině kohezní vnitřní energie látky. Z Hildebrandova parametru obou látek lze odhadnout Floryho parametr vystupující ve Floryho–Hugginsově teorii a vyjadřující snahu látek se rozmísit. Látky s přibližně stejnou hodnotou Hildebrandova parametru se v sobě zpravidla rozpouštějí.

Skutečná Helmholtzova energie jako funkce objemu (objemového zlomku) a teploty je pro systém v rovnováze vždy konvexní. Modelová Helmholtzova energie nemusí být konvexní, pak

- Konkávní část odpovídá nestabilnímu stavu, který se okamžitě spinodální dekompozicí rozpadne kapky (zrna) obou stabilních fází.
- Lokálně konvexní část ležící uvnitř konvexního obalu nad společnou tečnou odpovídá metastabilnímu stavu, ve kterém se může nukleací tvořit stabilnější fáze.
- Fázová rovnováha je dána společnou tečnou. Křivka oddělující jednofázové a dvoufázové oblasti ve fázovém diagramu se nazývá binodála.
- Křivka oddělující nestabilní a metastabilní oblasti ve fázovém diagramu se nazývá spinodála.

Floryho–Hugginsova teorie a obdobné postupy (van der Waalsova rovnice a jí podobné) nepopisují správně okolí kritického bodu.

Příloha A

Dodatky

Zde najdete matematicky náročnější odvození a další dodatky vyžadované úplností textu. Matematické detaily zde uvedené při zkoušce nevyžadují, požadují však znalost předpokladů daného modelu či aproximace. Nejlepším způsobem, jak těmto předpokladům skutečně porozumět, je prokousat se odvozením.

A.1 Metoda nejmenších čtverců

Předpokládejme, že máme jistou množinu n dat (výsledků, závisle proměnná) y_i , $i = 1 \dots n$, které závisí na hodnotách nezávisle proměnných, $\vec{x}_i$. Nezávisle proměnných může být více (je to vektor), ale pro základní pochopení stačí, když si pod nezávisle proměnnou představíte třeba čas (skalár) a pod závisle proměnnou koncentraci látky. Dále předpokládejme, že nezávisle proměnné $\vec{x}_i$ jsou známy (změřeny) přesně, ale závisle proměnné jsou zatíženy náhodnými chybami (nejistotami)¹ σ_i ; předpokládáme, že chyby jednotlivých dat jsou náhodné a nezávislé (tj. chyba u měření y_1 neovlivní chybu měření y_2). Chyby σ_i nechť jsou tzv. standardní chyby, tedy standardní odchylky veličin y_i od jejich správných (ale nám neznámých) hodnot. Jednotlivé hodnoty σ_i mohou být různé a (zatím) budeme předpokládat, že je známe.

Hledáme funkci $f_{\vec{a}}(\vec{x})$ závislou na p parametrech $\vec{a} = (a_1, a_2, \dots, a_p)$ vystihující data $(\vec{x}_i, y_i)$; předpokládejme zde, že to v principu jde, tj. kdybychom měli přesná data,

¹Termín „chyba“ se používá v matematické statistice, termín „nejistota“ v metrologii.

proložili bychom tato data danou funkcí přesně, tedy náš problém je jen v tom, že naše data jsou nepřesná, a proto také naše odhady $\vec{a}$ budou nepřesné.

Parametry $\vec{a}$ budeme hledat z podmínky **minima součtu kvadrátů odchylek**,

$$S^2 = \min_{\vec{a}} \sum_{i=1}^n \left[\frac{f_{\vec{a}}(\vec{x}_i) - y_i}{\sigma_i} \right]^2 \quad (\text{A.1})$$

Platí tzv. Gaussova–Markovova věta, že pro funkci $f_{\vec{a}}$ lineárně závisející na parametrech² je tento postup **nejlepší** (takto získané parametry mají nejmenší chyby), **nestranný** (provedeme-li výpočet metodou nejmenších čtverců mnohokrát s různými daty se stejným pravděpodobnostním rozdělením chyb, platí, že aritmetický průměr takto získaných parametrů konverguje ke skutečným hodnotám parametrů) a **lineární** (to je předpoklad) **odhad** (angl. *Best Linear Unbiased Estimate*, *BLUE*).

S^2 se nazývá reziduální součet čtverců. Dále platí, že tzv. standardní odchylka fitu,

$$\sigma = \sqrt{\frac{S^2}{n - p}}$$

je (pro velká n) rovna jedné. Pokud nám vyjde hodnota podstatně větší, $\sigma \gg 1$, tak buď máme podhodnocené chyby σ_i , nebo je naše funkce f špatná a není schopna vystihnout data. Naopak vyjde-li $\sigma \ll 1$, máme buď nadhodnocené chyby, nebo naše funkce má příliš mnoho parametrů a my fitujeme šum.

V praxi často neznáme odhady standardních chyb dat, σ_i . Můžeme-li předpokládat, že všechna měření jsou srovnatelná a proto tyto chyby jsou stejné, $\sigma_i = \sigma_j$, můžeme je spočítat právě z požadavku $\sigma = 1$, tj. v (A.1) položíme nejprve $\sigma_i = 1$, spočteme minimum

²Linearita zjednodušuje výpočty, ale není příliš podstatná v praxi, máme-li dostatečně přesná data a funkce f je „rozumná“ (dá se rozvést do Taylorovy řady s tím, že v mezích variace hodnot a parametrů jsou členy vyššího než prvního řádu malé).

S^2 , a po výpočtu dostaneme nová σ_i z rovnice

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{S^2}{n - p}} \quad (\text{A.2})$$

Výsledkem **fitování** (též korelace, regrese, prokládání) jsou odhady $\vec{a}$ spolu s **odhady chyb** a rovněž **korelacemi mezi parametry** (viz níže). Existuje mnoho softwaru, který umí fitovat data: Statistica, TableCurve, Maple, Mathematica, MatLab, Octave, jazyk R; jednodušší úlohy zvládne i kancelářský software jako Microsoft Excel či Libre Office (ne každý ale umí i odhady chyb).

V následujícím již matematicky náročnějším textu si odvodíme vztah pro odhady chyb a korelace mezi parametry. Symbol $\langle \rangle$ značí střední hodnotu, což si můžete představit tak, že daný postup provedeme mnohokrát (s různými daty se stejnými statickými vlastnostmi) a vypočteme aritmetický průměr.

Předpokládejme Taylorův rozvoj do 1. řádu (bude přesný pro lineární model)

$$f_{\vec{a}}(\vec{x}) \approx f_{\vec{a}_0} + \sum_{j=1}^p \Delta a_j f_j(\vec{x}), \quad f_j(\vec{x}) = \frac{\partial f_{\vec{a}_0}(\vec{x})}{\partial a_j} \quad (\text{A.3})$$

kde $\vec{a}_0$ je správné řešení a $\vec{a} = \vec{a}_0 + \Delta \vec{a}$. Pro jednodušší zápis (bez újmy na obecnosti) můžeme položit $\vec{a}_0 = 0$ a $f_{\vec{a}_0} = 0$. Funkční hodnota $f_{\vec{a}}(\vec{x})$ je tedy lineární kombinací báze $\{f_j(\vec{x})\}_{j=1}^p$,

$$f_{\vec{a}}(\vec{x}) = \sum_{j=1}^p a_j f_j(\vec{x})$$

Data s chybami můžeme zapsat takto

$$y_i = \sum_{j=1}^p a_j f_j(\vec{x}) + \delta y_i$$

kde náhodné veličiny (chyby) δy_i mají nulové střední hodnoty a jsou dle předpokladu nezávislé,

$$\langle \delta y_i \rangle = 0, \quad \langle \delta y_i \delta y_j \rangle = \sigma_i^2 \delta_{ij}$$

kde $\delta_{ij} = 1$ pro $i = j$ a $\delta_{ij} = 0$ pro $i \neq j$ (Kroneckerovo delta). Standardní odchylky, σ_i , jednotlivých měření ovšem mohou být různé. Pro součet čtverců platí

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\sum_{j=1}^p a_j f_j(\vec{x}_i) - y_i}{\sigma_i} \right]^2$$

Hledáme minimum, tedy spočítáme derivaci a položíme ji rovnu nule:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial S^2}{\partial a_k} = \sum_{i=1}^n \frac{f_k(\vec{x}_i)}{\sigma_i} \left[\frac{\sum_{j=1}^p a_j f_j(\vec{x}_i) - y_i}{\sigma_i} \right] = (A \cdot \vec{a} - \vec{b})_k \stackrel{!}{=} 0$$

Označme $F_{ki} = f_k(x_i)/\sigma_i$ (F je matice $p \times n$) a $Y_i = y_i/\sigma_i$ ($\vec{Y}$ je n -vektor); platí $\langle \delta Y_i \delta Y_j \rangle = \delta_{ij}$. Pak

$$A = F \cdot F^T, \quad \vec{b} = F \cdot \vec{Y}$$

a řešení rovnice $A \cdot \vec{a} = \vec{b}$ je

$$\vec{a} = A^{-1} \cdot \vec{b} = A^{-1} \cdot F \cdot \vec{Y}$$

kde tečka $\cdot$ značí maticové násobení a T transpozici matice. Zbývá spočítat chyby odhadů a korelace (kovariance) mezi parametry. V následujícím výpočtu použijeme pravidlo, že

se sčítá vždy přes dvojice stejných indexů.

$$\begin{aligned}
 \text{Cov}(a_i, a_j) = \langle \Delta a_i \Delta a_j \rangle &= \sum A_{i\alpha}^{-1} F_{\alpha k} \delta Y_k A_{j\beta}^{-1} F_{\beta l} \delta Y_l \\
 &= \sum A_{i\alpha}^{-1} F_{\alpha k} A_{j\beta}^{-1} F_{\beta l} \delta_{kl} \\
 &= \sum A_{i\alpha}^{-1} F_{\alpha k} A_{j\beta}^{-1} F_{\beta k} \\
 &= \sum A_{i\alpha}^{-1} A_{\alpha\beta} A_{j\beta}^{-1} \\
 &= \sum A_{i\alpha}^{-1} A_{\alpha\beta} A_{\beta j}^{-1} \\
 &= A_{ij}^{-1}
 \end{aligned} \tag{A.4}$$

Matice $p \times p$ s prvky $\text{Cov}(a_i, a_j)$ se nazývá kovarianční matice (angl. *covariance matrix* nebo *variance-covariance matrix*, protože na diagonále jsou variance (rozptyly)). Výsledkem fitování tedy nejsou jen odhady parametrů s chybami, ale i korelace mezi parametry. Potom umíme spočítat odhad libovolné funkce parametrů (třeba integrálu funkce f v zadaných mezích) včetně odhadu chyb této funkce.

Příklad. Pro $f_a(x) = a$ (konstanta) najděte odhad a . Za předpokladu, že všechna data jsou zatížena stejnou chybou, odhadněte i standardní chybu získaného a . ■

Řešení.

$$S^2 = \min_a \sum_{i=1}^n (a - y_i)^2$$

Podmínka minima je $\partial S^2 / \partial a = 0$. Vyjde

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

tj. aritmetický průměr dat. Reziduální součet čtverců je

$$S^2 = \sum_{i=1}^n (a - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n y_i^2 - na^2$$

Dále $F = (1, 1, 1 \dots)^T$ (protože $f_j = 1$, $j = 1$, ježto $p = 1$; viz (A.3)) a $A = n$ (matice 1×1). Proto z (A.4) a (A.2) dostaneme

$$\text{Cov}(a, a) = \langle \delta a^2 \rangle = A^{-1} \sigma_1^2 = \frac{1}{n} \frac{S^2}{n-1}$$

a standardní chyba a je

$$\langle \delta a^2 \rangle^{1/2} = \left[\frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \right)^2}{n-1} \right]^{1/2}$$

A.2 Přesné řešení Gouyova–Chapmanova modelu

Pro zajímavost uvádíme bez důkazu i přesné řešení rovnice (6.1) bez linearizace.

$$\phi(x) = \frac{2k_B T}{e} \ln \frac{(f_0 + 1)e^{x/\lambda} + (f_0 - 1)}{(f_0 + 1)e^{x/\lambda} - (f_0 - 1)}, \quad \text{kde } f_0 = e^{e\phi_0/2k_B T} \quad (\text{A.5})$$

Ve složitějších případech (zakřivené rozhraní) analytické řešení Poissonovy–Boltzmannovy rovnice nemusí existovat, zatímco řešení linearizované rovnice může.

A.3 Difuze jako náhodná procházka

Nejprve zobecníme úvahu z hlavního textu, pro jednoduchost jen pro sudý počet kroků n . Až na normalizační faktor 4^{-n} je pravděpodobnost dána binomickými koeficienty (vzpo-

meňte si na Pascalův trojúhelník). V čase $2n\Delta\tau$ bude opilec s pravděpodobností

$$\pi(n, k) = \binom{2n}{n-k} 4^{-n} \quad (\text{A.6})$$

v bodě $x = 2k\Delta x$, $-n \leq k \leq +n$.

Dokážeme, že limita (A.6) pro $n \rightarrow \infty$ dává (5.4).

Vyjděme z $\pi(n, 0)$. Protože

$$\binom{2n}{n+1} = \frac{(2n)!}{(n-1)!(n+1)!} = \frac{(2n)!}{n!/n \cdot n!(n+1)} = \binom{2n}{n} \times \frac{n}{n+1}$$

můžeme napsat

$$\begin{aligned} \ln \pi(n, 1) &= \ln \pi(n, 0) + \ln \frac{n}{n+1} = \ln \pi(n, 0) + \ln \left(1 - \frac{1}{n+1}\right) \\ &\approx \ln \pi(n, 0) + \ln \left(1 - \frac{1}{n}\right) \approx \ln \pi(n, 0) - \frac{1}{n} \end{aligned}$$

kde jsme zanedbali členy druhého řádu ($\propto 1/n^2$), protože předpokládáme, že počet kroků n je velký. Analogicky dostaneme

$$\ln \pi(n, 2) = \ln \pi(n, 1) + \ln \left(1 - \frac{3}{n+2}\right) \approx \ln \pi(n, 1) - \frac{3}{n} \approx \ln \pi(n, 0) - \frac{1}{n} - \frac{3}{n}$$

a obecně

$$\ln \pi(n, k) \approx \ln \pi(n, 0) - \sum_{j=1}^k \frac{2j-1}{n}$$

Nyní nahradíme sumu integrálem (stejně jako při odvození Stirlingovy formule)

$$\sum_{j=1}^k (2k-1) \approx \int_0^k (2k-1) dk = k(k-1) \approx k^2$$

protože k je dle předpokladu velké. Obdobně lze výpočet provést pro záporná k . V limitě velkých k a n tedy platí

$$\pi(n, k) \approx \pi(n, 0) \exp\left(-\frac{k^2}{n}\right)$$

Abychom se dostali k (5.4), musíme použít $\Delta x = (2D\Delta\tau t)^{1/2}$. Pak $x = k\Delta x$, tj. $k = x/\Delta x = x/(2D\Delta\tau)^{1/2}$ a obdobně $n = t/(2\Delta\tau)$, načež

$$\pi(n, k) = c(x, \tau) \approx c(x, 0) \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right)$$

Po normalizaci (podmínka $\int \pi(x, \tau) dx = 1$) dostaneme (5.4).

A.4 Goldmanova rovnice

Uvažujeme membránu o tloušťce L , kterou difundují jednomocné ionty. Polohu bodu v membráně označíme x (vlevo $x = 0$, vpravo $x = L$). Tok iontů i v místě x je úměrný gradientu elektrochemického potenciálu v daném bodě, konstantou úměrnosti je propustnost membrány (či veličina této propustnosti úměrná)

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} c_i \text{grad} \tilde{\mu}_i = -\frac{D_i}{RT} c_i \text{grad} [\mu_i + z_i F \phi] = D_i c_i \left[-\frac{d}{dx} \ln c_i + \frac{z_i F \mathcal{E}}{RT} \right]$$

neboli

$$J_i = -D_i \frac{d}{dx} c_i + \frac{D_i}{RT} z_i c_i F \mathcal{E} \quad (\text{A.7})$$

První člen vpravo je Fickův zákon pro difuzi a druhý je Ohmův zákon (hustota elektrického proudu $= j_i = F z_i J_i = \kappa_i \mathcal{E}$, kde $\kappa_i = c_i z_i^2 F^2 D_i / RT$)

Po ustavení stacionárního stavu se nikde nic nehromadí. Proto J_i nezávisí na x (je to konstanta, v tento okamžik však neznáme její hodnotu), každý typ iontu rovnoměrně teče

membránou doprava nebo doleva. Rovnici pak snadno zintegrujeme separací proměnných:

$$dx = \frac{D_i}{c_i z_i F \mathcal{E} D_i - RT J_i} dc_i$$

Rozsah integrace je od 0 do L (tloušťka membrány) pro x a od c_i^{vlevo} do c_i^{vpravo} pro koncentraci. (Někdo může namítnout, že bychom měli integrovat od $N_i c_i^{\text{vlevo}}$ do $N_i c_i^{\text{vpravo}}$ pro koncentraci *uvnitř* membrány, kde N_i je Nernstův rozdělovací koeficient. Naše definice propustnosti však již tento rozdělovací poměr v sobě zahrnuje; ostatně, výsledek bude záviset stejně jen na poměru koncentrací.)

$$\int_0^L dx = \int_{c_i^{\text{vlevo}}}^{c_i^{\text{vpravo}}} \frac{D_i}{c_i z_i F \mathcal{E} D_i - RT J_i} dc_i$$

Integrace je přímočará,

$$L = \frac{RT}{z_i F \mathcal{E}} \ln \left(\frac{c_i^{\text{vpravo}} z_i F \mathcal{E} D_i - RT J_i}{c_i^{\text{vlevo}} z_i F \mathcal{E} D_i - RT J_i} \right)$$

Vyjádříme si tok iontů J_i skrz membránu pomocí koncentrací vlevo a vpravo:

$$RT J_i = P_i z_i F \mathcal{E} \frac{\varepsilon^{z_i} c_i^{\text{vlevo}} - c_i^{\text{vpravo}}}{\varepsilon^{z_i} - 1}, \quad \text{kde } \varepsilon = \exp \left(-\frac{F \Delta \phi}{RT} \right) \quad (\text{A.8})$$

a kde $\Delta \phi = \phi^{\text{vpravo}} - \phi^{\text{vlevo}} = -L \mathcal{E}$ je napětí na membráně ve stacionárním stavu (pozor na znaménka – pole je minus derivace potenciálu).

Ve stacionárním stavu je celkový procházející proud nulový,

$$0 = \sum_i z_i J_i \quad (\text{A.9})$$

To je výsledná rovnice pro neznámé napětí $\Delta \phi$ (samozřejmě po dosazení J_i a ε z (A.8)).

Uvažujme nyní pouze univalentní ionty, $|z_i| = 1$. Sečteme toky zvlášť přes kationty a anionty. Pro kationty platí

$$\frac{RTJ_{\oplus}}{F\mathcal{E}} = + \sum_{\text{kationty}} D_i F \mathcal{E} \frac{\varepsilon c_i^{\text{vlevo}} - c_i^{\text{vpravo}}}{\varepsilon - 1}$$

a anionty

$$\frac{RTJ_{\ominus}}{F\mathcal{E}} = - \sum_{\text{anionty}} D_i F \mathcal{E} \frac{(1/\varepsilon)c_i^{\text{vlevo}} - c_i^{\text{vpravo}}}{1/\varepsilon - 1} = \sum_{\text{anionty}} D_i F \mathcal{E} \frac{c_i^{\text{vlevo}} - \varepsilon c_i^{\text{vpravo}}}{\varepsilon - 1}$$

Rovnice (A.9) je tedy

$$\begin{aligned} 0 &= (J_{\oplus} - J_{\ominus}) \frac{RT}{F\mathcal{E}} = \\ &= \frac{1}{\varepsilon - 1} \left[\left(\varepsilon \sum_{\text{kationty}} D_i c_i^{\text{vlevo}} - \sum_{\text{kationty}} D_i c_i^{\text{vpravo}} \right) - \left(\sum_{\text{anionty}} D_i c_i^{\text{vlevo}} - \varepsilon \sum_{\text{anionty}} D_i c_i^{\text{vpravo}} \right) \right] \end{aligned}$$

To je lineární rovnice pro ε . Po vyřešení a vyjádření $\Delta\phi = -(RT/F) \ln \varepsilon$ dostaneme **Goldmanovu rovnici** (8.6)

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{\text{vpravo}} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{\text{vlevo}}}{\sum_{\text{kationty}} P_i c_i^{\text{vlevo}} + \sum_{\text{anionty}} P_i c_i^{\text{vpravo}}}$$

kde $P_i \propto D_i$ jsou propustnosti membrány vyjádřené libovolným způsobem (záleží jen na jejich poměrech).

A.5 Kapalinový potenciál na tlusté membráně

Rovnici (A.7) si napíšeme zvlášť pro kation a pro anion,

$$J_{\oplus} = -D_{\oplus} \frac{d}{dx} c_{\oplus} - \frac{D_{\oplus}}{RT} c_{\oplus} F \frac{d}{dx} \phi \quad (\text{A.10})$$

$$J_{\ominus} = -D_{\ominus} \frac{d}{dx} c_{\ominus} + \frac{D_{\ominus}}{RT} c_{\ominus} F \frac{d}{dx} \phi \quad (\text{A.11})$$

Víme, že $c_{\oplus} = c_{\ominus}$ je lineární funkcí vzdálenosti, tj. lineárně se mění z $c_{\oplus}(0) = c_{\ominus}(0) = c^{\text{vlevo}}$ na $c_{\oplus}(L) = c_{\ominus}(L) = c^{\text{vpravo}}$. V ustáleném stavu je proud $j = \sum_i z_i J_i F = (J_{\ominus} - J_{\oplus}) F$ nulový (to znamená, že kationty a anionty putují stejnou rychlostí, ale na opačnou stranu). Hledáme takový průběh potenciálu $\phi(x)$, který toto zajistí. Rovnice pro $J_{\ominus}$ a $J_{\oplus}$ odečteme a dostaneme rovnici

$$(D_{\ominus} - D_{\oplus}) \frac{dc}{dx} = \frac{D_{\ominus} + D_{\oplus}}{RT} F c \frac{d\phi}{dx}$$

Tuto rovnici hravě vyřešíme separací proměnných (nejprve ovšem – matematici prominou – „pokrátíme“ dx ve jmenovateli). Dostaneme

$$\frac{D_{\ominus} - D_{\oplus}}{D_{\ominus} + D_{\oplus}} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} = \frac{F}{RT} [\phi(L) - \phi(0)] = \frac{F}{RT} \Delta\phi$$

Dostaneme

$$\frac{D_{\ominus} - D_{\oplus}}{D_{\ominus} + D_{\oplus}} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} = \frac{F}{RT} [\phi(L) - \phi(0)] = \frac{F}{RT} \Delta\phi$$

neboli pomocí převodových čísel

$$\Delta\phi = (t_{\ominus} - t_{\oplus}) \frac{F}{RT} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} \quad (\text{A.12})$$

Poznámka. Vzorec (A.12) resp. (8.8) se někdy nepřesně odvozuje na základě úvahy podobné výpočtům v rovnovážných případech. Nechť proteče 1 mol nábojů zleva doprava.

Tento jeden mol se rozdělí na $t_{\ominus}$ mol aniontů tekoucích doleva a $t_{\oplus}$ mol kationtů tekoucích doprava.

$$\begin{array}{lcl} +t_{\ominus} \text{ aniontů } (c^{\text{vlevo}}) & :: & -t_{\ominus} \text{ aniontů } (c^{\text{vpravo}}) \\ -t_{\oplus} \text{ kationtů } (c^{\text{vlevo}}) & :: & +t_{\oplus} \text{ kationtů } (c^{\text{vpravo}}) \end{array}$$

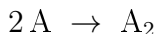
Změna Gibbsovy energie způsobená tokem iontů je

$$\Delta G_{\text{m}} = G_{\text{m}}^{\text{vpravo}} - G_{\text{m}}^{\text{vlevo}} = -t_{\ominus} RT \ln \frac{c_{\ominus}^{\text{vpravo}}}{c_{\ominus}^{\text{vlevo}}} + t_{\oplus} RT \ln \frac{c_{\oplus}^{\text{vpravo}}}{c_{\oplus}^{\text{vlevo}}}$$

což se má rovnat vratné (?) práci $-\Delta\phi F$. Dostaneme opět rovnici (A.12). To, že nesprávným postupem vyjde správný výsledek, lze vysvětlit mikroskopicky. Vzrůst elektrochemického potenciálu iontů cestujících jedním směrem je totiž vyrovnán poklesem elektrochemického potenciálu opačných iontů tekoucích opačným směrem. To, že existuje 100% účinný přenos elektrochemické energie z aniontu na kation, je dáno jejich svázáním podmínkou elektroneutrality. 

A.6 Rychlostní konstanta ze srážkové teorie

Uvažujme reakci



v plynné fázi za (pro složité molekuly nerealistického) předpokladu, že molekuly zreagují vždy, jestliže k tomu mají při srážce dost kinetické energie – alespoň aktivační energii E^* .

Pravděpodobnostní rozdělení *relativních* rychlostí je stejné, jako rozdělení rychlostí jedné molekuly za dvojnásobné teploty, tedy

$$\pi_{\text{rel}}(v_{\text{rel}}) = 4\pi \left(\frac{m}{4\pi k_{\text{B}} T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-mv_{\text{rel}}^2}{4k_{\text{B}} T} \right) v_{\text{rel}}^2$$

Molekula s $v = v_{\text{rel}}$ se bude srážet s ostatními s frekvencí (počet srážek za jednotku času)

$$r_1 = v_{\text{rel}} \sigma \mathcal{N}$$

kde $\mathcal{N} = N/V = N_{\text{A}} c$ je číselná hustota a σ účinný průřez. Rychlost vzhledem k těžišti páru je $v_{\text{rel}}/2$ a energie je

$$E = 2 \frac{1}{2} m \left(\frac{v_{\text{rel}}}{2} \right)^2 = \frac{m v_{\text{rel}}^2}{4}$$

Naopak minimální rychlost v_{rel}^* potřebná k reakci je

$$v_{\text{rel}}^* = \sqrt{\frac{4E^*}{m}}$$

Frekvence srážek (tj. počet srážek vedoucích k reakci za jednotku času v jednotce objemu) je

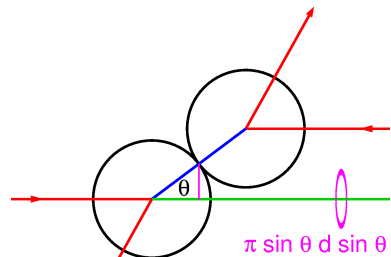
$$r_{\text{reakce}} = \frac{\mathcal{N}}{2} \int_{v_{\text{rel}}^*}^{\infty} r_1 \boldsymbol{\pi}_{\text{rel}}(v_{\text{rel}}) \mathrm{d}v_{\text{rel}}$$

Po dosazení za r_1 a substituci za E dostaneme

$$\begin{aligned} r_{\text{reakce}} &= \frac{16\pi\sigma\mathcal{N}^2}{m^2} \left(\frac{m}{4\pi k_{\text{B}}T} \right)^{3/2} \int_{E^*}^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{k_{\text{B}}T}\right) E \mathrm{d}E \\ &= \frac{16\pi\sigma\mathcal{N}^2}{m^2} \left(\frac{m}{4\pi k_{\text{B}}T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E^*}{k_{\text{B}}T}\right) [k_{\text{B}}TE^* + (k_{\text{B}}T)^2] \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Pokud položíme $E^* = 0$, zreagují molekuly vždy, když se setkají, a proto dostaneme vztah identický s r_{celk} z rovnice (15.11).

Zatím jsme předpokládali, že všechny srážky s dostatečnou vzájemnou rychlostí vedou k reakci. To je oprávněné u čelních srážek. O něco realističtější model předpokládá, že molekuly jsou pružné koule a při necentrální srážce se může využít jen část rychlosti. Lze si to představit tak, že koule při srážce využijí pouze radiální (spojující centra atomů) složku rychlosti, ta se převede na energii potenciální, tj. v okamžiku maximálního přiblížení je radiální složka rychlosti nula, zatímco tečná složka zůstává nevyužitá. Z obrázku vyplývá, že využitá radiální část původní rychlosti je rovna $(\cos \theta)$ -násobku vzájemné rychlosti, využitá část kinetické energie $(\cos^2 \theta)$ -násobku, neboli pokud integrujeme jako výše přes původní kinetickou energii E , stoupne hranice z $E^* = 0$ na $E^*/\cos^2 \theta$. V modifikovaném výrazu integrujeme ještě přes θ s tím, že element je $\pi \sin \theta \, d \sin \theta / \int_0^{\pi/2} \pi \sin \theta \, d \sin \theta = \pi \sin \theta \, d \sin \theta / 2$, viz obrázek.



$$\begin{aligned}
 r_{\text{reakce}} &= \frac{16\pi\sigma\mathcal{N}^2}{m^2} \left(\frac{m}{4\pi k_{\text{B}}T} \right)^{3/2} \int_0^{\pi/2} \frac{\pi}{2} \sin \theta \, d \sin \theta \int_{E^*/\cos^2 \theta}^{\infty} dE \exp \left(\frac{-E}{k_{\text{B}}T} \right) E \\
 &= \frac{16\pi\sigma\mathcal{N}^2}{m^2} \left(\frac{m}{4\pi k_{\text{B}}T} \right)^{3/2} (k_{\text{B}}T)^2 \exp \left(\frac{-E^*}{k_{\text{B}}T} \right)
 \end{aligned} \tag{A.14}$$

Reakční rychlost v chemických jednotkách $[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$ vyjádřená pomocí koncentrace $[A] = \mathcal{N}/N_{\text{A}}$ a $E_{\text{m}}^* = N_{\text{A}}E^*$ je pak

$$r_{\text{reakce}} N_{\text{A}} = \frac{d[A_2]}{d\tau} = \frac{1}{-2} \frac{d[A]}{d\tau} = -k(T) [A]^2$$

kde

$$k(t) = A(T) \exp \left(\frac{-E_{\text{m}}^*}{RT} \right)$$

a pro předexponenciální faktor platí

$$A(T) = \begin{cases} \frac{2\sigma(E_m^* + RT)}{\sqrt{\pi m k_B T}} & \text{jednoduchá verze dle rov. (A.13)} \\ 2N_A \sigma \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} & \text{realističtější verze dle rov. (A.14)} \end{cases}$$

Hlavní slabinou této teorie je fakt, že ne všechny srážky (i podle realističtější verze (A.14)) vedou k reakci. Pro složitější molekuly jsou skutečné reakční rychlosti i o několik řádů menší.

A.7 Knudsenova difuze ve válcovém póru

Nejprve si odvodíme vztahy pro odraz od Knudsenovy stěny. Místo ní si představme dutinku, kde se částice mnohokrát odrazí a pak vyletí. Pravděpodobnost výletu ve směru daném sférickými úhly $\Omega = (\theta, \phi)$ je úměrná průmětu plošky do směru kolmého k plošce

$$\pi(\Omega) \propto \cos \theta \, d\Omega, \quad d\Omega = d\phi \sin \theta \, d\theta$$

Uvažujme nyní válcový pór o poloměru R ve směru $\hat{y}$, obr. 15.3. Odraz ve směru $\vec{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ z bodu $(0, 0, -R)$ je dán parametrickou rovnicí přímky

$$\vec{l}(a) = (0, 0, -R) + a\vec{n}$$

Abychom našli průsečík dráhy s pórem, řešíme rovnici $|\vec{l}(a) - \hat{y}| = R$ [nejlépe přepsanou na tvar $(\vec{l}(a) - \hat{y})^2 = R^2$]. Ta má dvě řešení,

$$a = 0, \quad a = \frac{2R \cos \theta}{\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos^2 \phi}$$

První řešení nás nezajímá, je to totiž výchozí bod, $(0, 0, -R)$. Dráha ve směru osy póru ($\hat{y}$) je $y = a \sin \theta \sin \phi$ za čas $t = a/v$, kde v má Maxwelllovo–Boltzmannovo rozdělení,

$$\pi(v) = \frac{v^2}{(\pi/2)^{1/2} \sigma^3} \exp[-v^2/(2\sigma^2)], \quad \sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Difuzivita je pak dána kvadrátem dráhy za celkový čas

$$D = \frac{1}{2} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle [\sum_{i=1}^n y_i]^2 \rangle}{\sum_{i=1}^n \langle t_i \rangle}, \quad \text{kde } \langle \cdot \rangle = \int_0^\infty \pi(v) dv \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

Protože jednotlivé úseky jsou nekorelované (úsek y_1 nijak nezávisí na y_2), lze napsat

$$D = \frac{1}{2} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_i \langle y_i^2 \rangle}{\sum_{i=1}^n \langle t_i \rangle} = \frac{1}{2} \frac{\langle y^2 \rangle}{\langle t \rangle}$$

Výpočet $\langle y^2 \rangle$ jednoduchý, protože $\langle y^2 \rangle$ nezávisí na v , nicméně oba integrály jsou jednoduché, pokud použijeme služeb moderního matematického asistenta, viz obr. A.1. Výsledná difuzivita

$$D = R\sigma \frac{\sqrt{2\pi}}{3} = \frac{\pi}{6} R\bar{v}$$

je přímo úměrná velikosti póru a střední rychlosti molekul.

```

> restart;
> assume(R>0,sigma>0);
> a:=2*R*cos(theta)/(cos(theta)^2+sin(theta)^2*cos(phi)^2);

$$a := \frac{2 R \cos(\theta)}{\cos(\theta)^2 + \sin(\theta)^2 \cos(\phi)^2}$$

> y:=a*sin(theta)*sin(phi);

$$y := \frac{2 R \cos(\theta) \sin(\theta) \sin(\phi)}{\cos(\theta)^2 + \sin(\theta)^2 \cos(\phi)^2}$$

> t:=a/v;

$$t := \frac{2 R \cos(\theta)}{(\cos(\theta)^2 + \sin(\theta)^2 \cos(\phi)^2) v}$$

> PIV:=v^2/sqrt(Pi/2)/sigma^3*exp(-v^2/2/sigma^2);

$$PIV := \frac{v^2 \sqrt{2} e^{-\frac{1}{2} \frac{v^2}{\sigma^2}}}{\sqrt{\pi} \sigma^3}$$

> avyy:=int(PIV*int(cos(theta)*sin(theta)*int(y^2,phi=0..2*Pi),theta=0..Pi/2),v=0..infinity);

$$avyy := \frac{8}{3} \frac{\pi R^2}{\sigma^3 \left( \frac{1}{\sigma^2} \right)^{3/2}}$$

> avt:=int(PIV*int(cos(theta)*sin(theta)*int(t,phi=0..2*Pi),theta=0..Pi/2),v=0..infinity);

$$avt := \frac{2 \sqrt{2} \sqrt{\pi} R}{\sigma}$$

> simplify(avyy/avt/2);

$$\frac{1}{3} \sqrt{\pi} \sigma R \sqrt{2}$$


```

Obrázek A.1: Výpočet difuzivity pro Knudsenovu difuzi ve válcovém póru v systému Maple

A.8 Heterogenní nukleace

> restart;

Plocha rozhraní l/s = kruh o poloměru $r \sin(\theta)$

> A_ls:=Pi*(r*sin(theta))^2;

$$A_{ls} := \pi r^2 \sin^2(\theta)$$

Plocha rozhraní l/g = kulový vrchlík

> A_lg:=2*Pi*r*(1-cos(theta))*r;

$$A_{lg} := 2 \pi r^2 (1 - \cos(\theta))$$

Objem kulové úseče

> V:=1/3*(r*A_lg-r*cos(theta)*A_ls);

$$V := \frac{2}{3} r^3 \pi (1 - \cos(\theta)) - \frac{1}{3} r^3 \cos(\theta) \pi \sin^2(\theta)$$

Označme $\Delta\gamma = \gamma_{ls} - \gamma_{sg}$, z Youngovy rovnice $\gamma_{ls} + \gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg}$ vyjádříme:

> Delta_gamma:=-gamma_lg*cos(theta);

$$\Delta\gamma := -\gamma_{lg} \cos(\theta)$$

Gibbsova energie vzniku kapky o poloměru r , kde $\Delta\mu = \mu_l - \mu_g$

> Delta_G:=V*Delta_mu+A_ls*Delta_gamma+A_lg*gamma_lg;

$$\Delta G := 2 \pi r^2 (1 - \cos(\theta)) \gamma_{lg} - \pi r^2 \sin^2(\theta) \gamma_{lg} \cos(\theta) + \left(\frac{2}{3} r^3 \pi (1 - \cos(\theta)) - \frac{1}{3} r^3 \cos(\theta) \pi \sin^2(\theta) \right) \Delta\mu$$

Derivaci položíme rovnou nule

> res:=solve(diff(Delta_G,r),r);

$$res := 0, -\frac{2 \gamma_{lg}}{\Delta\mu}$$

Řešení $r=0$ nás nezajímá, druhé řešení je poloměr zárodku (znaménko je správně, protože $\Delta\mu < 0$)

> r:=res[2];

$$r := -\frac{2 \gamma_{lg}}{\Delta\mu}$$

... vidíme, že výsledek nezávisí na θ , tedy je stejný jako pro homogenní nukleaci ($\theta = \pi$)

Výška bariéry je

> simplify(Delta_G, trig);

$$-\frac{4}{3} \frac{\pi \gamma_{lg}^3 (-\cos(\theta)^3 + 3 \cos(\theta) - 2)}{\Delta\mu^2}$$

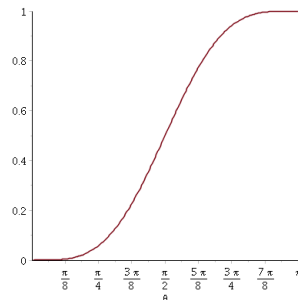
Případ $\theta = \pi$ (dokonalé nesmáčení) odpovídá homogenní nukleaci

> Delta_Ghom:=eval(Delta_G,theta=Pi);

$$\Delta G_{hom} := \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma_{lg}^3}{\Delta\mu^2}$$

Graf závislosti výšky bariéry na kontaktním úhlu – relativně k bariéře pro homogenní nukleaci

> plot(Delta_G/Delta_Ghom,theta=0..Pi);



A.9 Jednotky a řádové výpočty

V odd. 10.2.4 jsme spočetli tloušťku loužičky rtuti jako $\sqrt{4\gamma/g\rho}$. Výše uvedený výsledek lze dostat (alespoň řádově) i jednodušeji. Máme k dispozici tři konstanty popisující systém „kaluž rtuti“, totiž ρ , γ a g . Jednotky jsou $[\rho] = \text{kg m}^{-3}$, $[\gamma] = \text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$ a $[g] = \text{m s}^{-2}$. Existuje jediná kombinace, které dává metr, totiž

$$\text{m} = \sqrt{\frac{\text{kg s}^{-2}}{\text{m s}^{-2} \cdot \text{kg m}^{-3}}} \Rightarrow h \sim \sqrt{\frac{\gamma}{g\rho}}$$

Dostali jsme až na násobení konstantou 2 stejný výsledek. Lze ho interpretovat také tak, že na této délkové škále se tíhové a povrchové síly vyrovnávají; u těles či objemů větší velikosti převažuje gravitace, u menších rozměrů povrchové síly. Jinou ilustrací jsou povrchové vlny na kapalině. Velké vlny jsou řízeny gravitací a platí, že větší vlny jsou rychlejší. Naopak krátké vlny jsou způsobeny povrchovým napětím a čím je vlna kratší, tím se šíří rychleji. Vlny délky $\lambda = 2\pi\sqrt{\frac{\gamma}{g\rho}}$ se šíří nejpomaleji.

A.10 Geometrická řada

Mnoho studentů si ze střední školy nepamatuje následující vzorec pro součet nekonečné geometrické řady

$$S = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1 - x}$$

Ten platí pro $|x| < 1$, protože jinak řada diverguje. Elementárně vzorec odvodíme následující úvahou. Rozepíšeme

$$1 + x + x^2 + x^3 + \dots = 1 + (x + x^2 + x^3 + \dots) = 1 + x(1 + x + x^2 + \dots)$$

a vidíme, že v závorce máme stejnou řadu, kterou jsme označili symbolem S . Řešíme tedy rovnici

$$S = 1 + xS \Rightarrow S = \frac{1}{1-x}$$

Nyní hledejme vzorec pro

$$T = 1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + \dots$$

Postupujeme obdobně. Rozepíšeme

$$T = 1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + \dots = (1 + x + x^2 + x^3 + \dots) + x + 2x^2 + 3x^3 + \dots = \frac{1}{1-x} + xT$$

To je rovnice pro T , kterou hravě vyřešíme. Vyjde

$$T = \frac{1}{(1-x)^2}$$

opět jen pro $|x| < 1$. Jinou metodou, jak dostat tento vztah, je zderivovat S podle x . Vyjde přímo $dS/dx = T$.

A.11 Vzdálenost konců ohebného řetězce

K výpočtu využijeme vztah $\langle R_n^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \cdot \sum_{j=1}^n \vec{r}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$ který „zespojitéme“, tj. sumy přepíšeme na integrál:

$$\begin{aligned} \langle R_n^2 \rangle &= \int_0^{R_{\max}} dy \int_0^{R_{\max}} dz \exp \left[-\frac{|y-z|}{l_p} \right] \\ &= 2 \int_0^{R_{\max}} dy \int_y^{R_{\max}} dz \exp \left[-\frac{z-y}{l_p} \right] \\ &= 2l_p^2 \left[\exp \left(-\frac{R_{\max}}{l_p} \right) - \left(1 - \frac{R_{\max}}{l_p} \right) \right] \end{aligned}$$

Snadno se přesvědčíme, že tento vztah je v shodě s limitami z odd. 16.4.5.

A.12 Stirlingův vzorec

Stirlingův vzorec aproximuje logaritmus faktoriálu vztahem

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

Odvodíme ho tak, že napíšeme

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i$$

a sumu nahradíme integrálem, který vypočteme metodou integrace po částech (per partes)

$$\sum_{i=1}^N \ln i \approx \int_0^N \ln x \, dx \stackrel{\text{per partes}}{=} [x \ln x - x]_0^N = N \ln N - N$$

Tato aproximace nám stačí. Pro zvědavce uvádím několik členů asymptotického rozvoje

$$\ln N! \stackrel{\text{asympt.}}{=} N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N} + \frac{1}{12N} - \frac{1}{360N^3} + \frac{1}{1260N^5} - + \dots$$

Příloha B

Seznam symbolů

Hodnoty konstant jsou podle Codata 2014.

.	desetinná tečka, $2.3 = 23/10$
,	oddělovač položek v seznamu, např. argumentů funkce, $f(x, y)$
;	oddělovač seznamů, např. skupin argumentů funkce, $f(c_1, c_2, \dots; T)$
·	násobení, $2 \cdot 3 = 6$; skalární součin vektorů, $\vec{a} \cdot \vec{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z$
×	násobení
a/bc	$a/(bc)$
$a/b \cdot c$	$(a/b) \cdot c$; obdobně $a/b \times c \equiv (a/b) \times c$
$a/b/c$	$(a/b)/c$
:	poměr, např. $a : b : c = A : B : C$ znamená, že $a/b = A/B \wedge b/c = B/C$
$\vec{a}$	vektor v trojrozměrném prostoru, $\vec{a} = (a_x, a_y, a_z)$
$ x $, $ \vec{a} $	absolutní hodnota čísla; norma (velikost) vektoru, $ a = \sqrt{\vec{a} \cdot \vec{a}}$
$\doteq$	je přibližně rovno (po numerickém zaokrouhlení, $\pi \doteq 3.14$)
$\approx$	je aproximací (po zanedbání něčeho, $e^x \approx 1 + x$ pro malé x)
$\stackrel{!}{=}$	má se rovnat
$\equiv$	je totožné s, lze jinak zapsat jako
$\propto$	je úměrný
$\ll$, $\gg$	je mnohem menší, větší než
$:=$	dosazení, $a := f(x)$ znamená, že vypočteme $f(x)$ a dosadíme do proměnné a
$\wedge$	a zároveň

$\vee$	nebo
$a = 1.23(4)$	odhad hodnoty a je 1.23, standardní chyba (odchylka, nejistota) je 0.04; za předpokladu Gaussova rozdělení je $a \in (1.19, 1.27)$ s pravděpodobností 68 %
(a, b)	otevřený interval od a do b
$[X]$	(za vztahem) platí, je-li veličina X konstantní
$[a, b]$	uzavřený interval od a do b ; za konstantních hodnot veličin a a b
$[A]$	látková koncentrace (molarita) látky A, $[A] \equiv c_A$
$\langle X \rangle$	střední hodnota veličiny X (ve statisticko-termodynamickém souboru)
$< i, j >$	dvojice nejbližších sousedů na mřížce
$\overline{X}$	střední hodnota veličiny X ; aritmetický průměr na jeden vrchol mřížky (Flory–Huggins)
$\overline{X}, \overline{\overline{X}}$	veličina X ve fázi 1 a 2
$\vec{\nabla}$	gradient (∇ se čte „nabla“)
$\angle$	úhel
$\vdots$	kapalinové rozhraní (pórovitá přepážka)
$\ddots$	polopropustná membrána
$ $	fázové rozhraní
$\parallel$	solný můstek
$\ominus$	záporná elektroda (anoda)
$\oplus$	kladná elektroda (katoda)
$\odot$	roztok
$*$	aktivovaná molekula, E^* aktivační energie
$\ddagger, \#$	tranzitní stav (aktivovaný komplex)
$^{\circ}, \bullet, [x], [c], [m]$	standardní stavy, viz tab. 2.1
s	za tlaku nasycených par
st	za standardního tlaku, koncentrace aj.

0	počáteční: c_0 = počáteční koncentrace
a	acidita: K_a = konstanta acidity
cm	těžiště (center of mass)
d	disociační: K_d = disociační konstanta
g	gyrační: R_g = gyrační poloměr
id	ideální směs
l_p	perzistentní délka řetězce
kin	kinetický: E_{kin} = kinetická energie
m	molární veličina
mix	směšovací
pot	potenciální: E_{pot} = potenciální energie
r	reakční: $\Delta_r X$ změna veličiny při reakci; relativní: ε_r relativní permitivita
s	málo rozpustná sůl; K_s = součin rozpustnosti
spec	specifická (měrná) veličina (na jednotku hmotnosti)
w	voda; K_w = iontový součin vody
X	za konstantní veličiny X, např. C_p = isobarická tepelná kapacita
<i>a</i>	konstanta Debyeova–Hückelova vztahu, (6.9) konstanta van der Waalsovy rovnice
a_i	aktivita látky A_i (látky číslo i)
A	konstanta Debyeova–Hückelova vztahu, (6.8); Hamakerova konstanta
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$\mathcal{A}$	plocha
$A(T)$	předexponenciální (frekvenční) faktor v Arrheniově rovnici
b	konstanta van der Waalsovy rovnice; Kuhnova délka
B	druhý viriálový koeficient
c	rychlost světla ve vakuu, $c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$
c_i	koncentrace látky A_i (látky číslo i)
C	tepelná kapacita; konstanta ve vztahu pro van der Waalsovy síly, (13.1)

C_∞	Floryho charakteristický poměr
d	průměr částice (molekuly, atomu), $d = 2r$; vzdálenost povrchů
d	infinitezimální změna; úplný (totální) diferenciál
D	označení dimenze (2D = dvojdimenzionální)
D	difuzní koeficient (difuzivita); fraktální dimenze; průměr (koule, molekuly)
$\vec{D}$	elektrická indukce, $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$
$\vec{d}$	infinitezimální změna, která není úplným diferenciálem
e	základ přirozených logaritmů, $e = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 + 1/n)^n$
e	elementární náboj, $e = 1.6021766208(98) \times 10^{-19} \text{ C}$
E	enzym
E	energie (obecně, celková); elektrický potenciál (článku), $E = \Delta\Phi$
$\mathcal{E}$	energie (stavu); intenzita elektrického pole
F	Helmholtzova (volná) energie, $F = U - TS$
	Faradayova konstanta, $F = 96485.33289(59) \text{ C mol}^{-1}$
f	počet stupňů volnosti
G	Gibbsova (volná) energie, $G = H - TS$
h	Planckova konstanta, $h = 6.626070040(81) \times 10^{-34} \text{ J s}$; výška
H	entalpie, $H = U - pV$
I	iontová síla v molalitách, (6.11)
I_c	iontová síla v koncentračních jednotkách, (6.5)
j_i	proudová hustota (iontů typu i)
J	rychlost reakce (extenzivní veličina)
J_i	tok látky i (látkové množství jednotkou plochy za jednotku času)
k	rychlostní konstanta chemické reakce
k_B	Boltzmannova konstanta, $k_B = R/N_A = 1.38064852(79) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
K	rovnovážná konstanta
K_M	Michaelisova konstanta, viz 1.5
$\bar{L}$	střední volná dráha
$\ln$	přirozený logaritmus

$\log$	dekadický logaritmus
m	hmotnost
$\underline{m}$	molalita, $\underline{m}_i = n_i/m_{\text{rozpouštědla}}$
M	mol/L
M	molární hmotnost
N_A	Avogadrova konstanta, $N_A = 6.022140857(74) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n	látkové množství; celkový řád reakce
N	počet molekul (částic)
$\mathcal{N}$	číselná hustota, $\mathcal{N}_i = N_i/V = N_A c_i$
$\mathcal{N}_A$	počet mřížkových bodů na molekulu A (Flory–Huggins)
P	produkt reakce
p	– log
p	tlak
p_i	parciální tlak látky i (implikuje ideální chování plynů)
P	hybnost
P_i	propustnost membrány pro látku i
q	elektrický náboj
Q	teplo
R	molární plynová konstanta, $R = 8.3144598(48) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
	elektrický odpor
r	rychlost reakce; poloměr; vzdálenost od počátku souřadnic
$\vec{r}_i$	polohový vektor částice i
$\vec{R}$	vektor konec–konec (řetězce)
S	substrát
S	entropie
t	Celsiova teplota
$t_{\ominus}, t_{\oplus}$	převodová čísla
T	absolutní termodynamická teplota
u_i	pohyblivost iontu i ; energie soudedů v krystalové mřížce (párový potenciál)

$u(r)$	párový potenciál
U	vnitřní energie; elektrické napětí
v	rychlost částice; rychlost reakce; vyloučený objem
$\bar{v}$	střední rychlost
V	objem, za konstantního objemu
W	práce; počet stavů (statistická váha)
$x, y, \dots$	rozsah reakce k koncentracích, viz 1.2.1
x_i	molární zlomek látky i (v kondenzované fázi)
y_i	molární zlomek látky i v plynné fázi
w_i	hmotnostní zlomek látky A_i (látky číslo i)
z	koordinační číslo (počet sousedů v mřížce)
z_i	nábojové číslo iontu, $z_i = q_i/e$ (vč. znaménka)
α	stupeň přeměny, stupeň disociace
α, α'	konstanty inhibice, viz (1.39)
β	inverzní teplota, $\beta = 1/k_B T$
γ_i	aktivitní koeficient A_i (látky číslo i)
δ	Hildebrandův parametr, rov. (17.5)
δ_{ij}	Kroneckerovo delta
Δ	změna; koncová hodnota minus počáteční hodnota
ε	permitivita
ε_r	relativní permitivita (dielektrická konstanta)
ζ	zeta-potenciál
η	smyková dynamická viskozita
κ	konduktivita (měrná vodivost); adiabatický poměr $\kappa = C_p/C_V$
λ	vlnová délka; molární vodivost
μ_i	chemický potenciál látky A_i (látky číslo i)
$\tilde{\mu}_i$	elektrochemický potenciál látky A_i (látky číslo i)
ν	frekvence

ν_i	stechiometrický koeficient, např. látky A_i v reakci
ξ	rozsah reakce, viz 1.2.1
π	Ludolfovo číslo
π	pravděpodobnost, hustota pravděpodobnosti
σ	účinný průřez; povrchový náboj; směrodatná odchylka
τ	čas
$\tau_{1/2}$	poločas děje (např. reakce)
ϕ	elektrický potenciál; objemový zlomek
Φ	kvantový výtěžek reakce
χ	Floryho parametr, (17.4)
ψ	kvantový stav (vlnová funkce)
Ω	prostorový úhel

Literatura

- [1] P. Atkins, J. de Paula: Fyzikální chemie, VŠCHT Praha (2013)¹.
- [2] P. Atkins, J. de Paula: Physical Chemistry for the Life Sciences, Oxford University Press, Oxford (2006).
- [3] J. Israelishvili: Intermolecular & Surface Forces, Academic Press (2006).
- [4] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan: Principles of Colloid and Surface Chemistry, CRC, Taylor & Francis (1997).
- [5] T. Cosgrove (ed.): Colloid Science, Principles, Methods and Applications, Wiley (2010).
- [6] A. G. Dickson: Oceanic Carbon Dioxide Quality Control,
<http://andrew.ucsd.edu/co2qc> (08.05.2011).
- [7] E. D. Ščukin, A. V. Percov, E. A. Amelinová: Koloidní chemie, Academia, Praha (1990).
- [8] M. R. Wright: An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions, Wiley (2007).
- [9] L. Bartovská, M. Šišková: Co je co v povrchové a koloidní chemii, VŠCHT Praha;
http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/.
- [10] J. Novák a kol.: Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz, VŠCHT Praha (2008); <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/FCH4Mgr.pdf>

¹překlad učebnice Atkins' Physical Chemistry: P. Atkins, J. de Paula, Oxford University Press, Oxford (2010)

- [11] M. Rubinstein, R.H. Colby: Polymer Physics, Oxford University Press, Oxford (2010).