

3.3 Druhá věta termodynamická

Druhá věta termodynamická se zabývá řešením otázek spojených se samovolným průběhem dějů. Soustava, která určitým samovolným dějem přejde z jednoho stavu do druhého, sama od sebe nemůže přejít do stavu původního (samovolné děje mají určitý směr). Pokud je to možné, tak jedině zásahem z vnějšku, z okolí. Samovolné děje jsou proto děje nevratné. Těleso teplejší předává teplo chladnějším, dokud se nevyrovnají teploty, v nerovnoměrně koncentrovaném roztoku se koncentrace v celém objemu difundují vyrovnávají. To jsou příklady samovolně probíhajících dějů.

První věta termodynamická naznačila možnost přeměny tepla na práci. Ukázala, že práci lze konat pouze na úkor tepla nebo vnitřní energie, a práce tedy nevzniká z ničeho. Práci z ničeho "vyrábí" nesestrojitelné tzv. perpetuum mobile 1. druhu. Druhá věta termodynamická řeší účinnost přeměny tepla na práci v tepelném stroji a odhaluje nemožnost sestavit perpetuum mobile 2. druhu, které by převádělo cyklicky teplo na práci se 100% účinností.

Formulace druhé věty termodynamické

Byla zformulována různá vyjádření druhé věty termodynamické, která jsou si vzájemně ekvivalentní. Jedno si uvedeme:

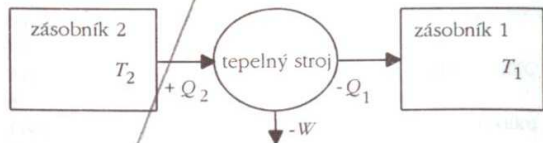
5. Není možné sestavit cyklicky pracující stroj, který by pouze odebíral teplo z jediného tělesa (zásobníku tepla) a konal práci. Vždy se část tepla převede na chladnější těleso.

Tato formulace hovoří o nemožnosti sestavit perpetuum mobile II. druhu.

Tepelné stroje a jejich účinnost

Tepelné stroje přeměňují teplo na práci a vyznačují se cykličností (neustále se vracejí do výchozího stavu). Pracují nejméně se dvěma tepelnými zásobníky s teplotami T_2 a T_1 , se kterými vyměňují teplo. Teplotu T_2 má teplejší zásobník, T_1 chladnější zásobník.

Jeden pracovní cyklus tepelného stroje probíhá tak, že stroj teplejšímu zásobníku odebere teplo Q_2 . Část tohoto tepla přemění na práci W a druhou část Q_1 odevzdá chladnějšímu zásobníku.



Obr. 42 Schéma činnosti tepelného stroje

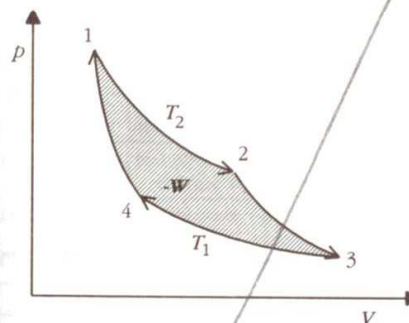
Účinnost tepelného stroje vyjádříme jako jeho výkon dělený příkonem. Posledně uvedené vyjádření účinnosti pomocí teplot si odvodíme později.

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Carnotův tepelný stroj

Sadi Carnot zformuloval teoretický model tepelného stroje, pomocí něhož dokázal, že není v principu možné překročit účinnost související s teplotami tepelných zásobníků. Reálné tepelné stroje mají účinnost menší.

Náplní Carnotova stroje je 1 mol ideálního plynu. Tepelné zásobníky mají tak velkou kapacitu, že odběr nebo dodání tepla nezmění jejich teplotu. V Carnotově stroji probíhá cyklický děj průběhem, který se nazývá Carnotův cyklus. Probíhá vratnými ději, což dovoluje přeměňovat teplo na práci v maximálně možné míře. Carnotův cyklus sestává ze čtyř dějů, které probíhají mezi čtyřmi stavy. Ze stavu 4 se stroj vrací do výchozího stavu a tím se každý cyklus uzavírá.



Obr. 43 Carnotův cyklus

Izotermická expanze 1 → 2

- $p_1, V_1, T_2 \rightarrow p_2, V_2, T_2$
- Stroj je připojen na teplejší zásobník tepla a čerpá z něj teplo Q_2 . Probíhá izotermická expanze při teplotě T_2 .

$$Q_2 = -W_{1 \rightarrow 2} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Adiabatická expanze 2 → 3

- $p_2, V_2, T_2 \rightarrow p_3, V_3, T_1$
- Stroj je odpojen od tepelných zásobníků. Probíhá adiabatická expanze.
- $W_{2 \rightarrow 3} = C_V(T_1 - T_2)$

Izotermická komprese 3 → 4

- $p_3, V_3, T_1 \rightarrow p_4, V_4, T_1$
- Stroj je na připojen na chladnější zásobník tepla a předává mu teplo Q_1 . Probíhá izotermická komprese při teplotě T_1 .
- $Q_1 = -W_{3 \rightarrow 4} = RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}$

Adiabatická komprese 4 → 1

- $p_4, V_4, T_1 \rightarrow p_1, V_1, T_2$
- Stroj je odpojen od zásobníků tepla. Probíhá adiabatická komprese.
- $W_{4 \rightarrow 1} = C_v(T_2 - T_1)$

Celková práce vykonaná během jednoho cyklu je součtem dílčích prací při jednotlivých dějích:

$$-W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - C_v(T_1 - T_2) + RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4} - C_v(T_2 - T_1)$$

$$-W = R \left(T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \right)$$

Aplikujeme Poissonovy rovnice pro adiabatické děje, abychom výraz pro práci mohli dále zjednodušit.

$$2 \rightarrow 3: T_2 V_2^{\kappa-1} = T_1 V_3^{\kappa-1}$$

$$4 \rightarrow 1: T_2 V_1^{\kappa-1} = T_1 V_4^{\kappa-1}$$

Podělíme první rovnici druhou (levé a pravé strany). Po jednoduché úpravě výrazu dostaneme:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Dosadíme do výrazu po práci:

$$-W = R \left(T_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Tuto hodnotu práce najdeme i na našem grafu jako plochu uzavřenou obrazcem složeným z izoterm a adiabat.

Pro účinnost tepelného stroje odvodíme výraz:

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Největší možná účinnost tepelného stroje nezávisí na jeho náplni, ale jen na teplotách lázni (Carnotův teorém).

Účinnost tepelného stroje lze zvyšovat rozdílem teplot obou lázní. Kdybychom dosáhli u chladnější lázně teploty absolutní nuly, byla by účinnost 100%. Ovšem sebemenší dodávka tepla takovéto lázni zvýší její teplotu nad absolutní nulu.

Carnotův stroj můžeme nechat pracovat také ve zcela obráceném cyklu. K čemu dojde? Teplo se bude oděbrat chladnějším tělesu a dodávat teplejšímu. K tomu z okolí potřebujeme dodat práci stejnou, jako je plocha uzavřená v $p - V$ diagramu. Vztahy pro jednotlivé části cyklu jsou stejné, pouze tepla a práce při nich vycházejí s opačnými znaménky. Obráceně pracující Carnotův stroj je principem

- chladicích zařízení (využití chlazení chladnějšího tepelného zásobníku),
- tepelného čerpadla (využití ohřevu teplejšího tepelného zásobníku).

Směr samovolných dějů

Z druhé věty termodynamické nebo z její kombinace s první větou termodynamickou vyplývá existence termodynamických veličin, jejichž změna lze pro předpokládaný děj vypočítat a z výsledku usoudit, zda je děj možný, tedy zda může samovolně probíhat. Veličiny postupně probereme.

| Podmínky děje | Stavová veličina | Nevratný děj (samovolnost) | Vratný děj nebo rovnováha | Děj neprobíhá |
|--------------------------------------|---|----------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| Tepelně izolovaná soustava | entropie S <i>el. mít</i> | $\Delta S > 0$ | $\Delta S = 0$ | $\Delta S < 0$ |
| Izotermicko-izochorické ¹ | Helmholtzova energie F <i>nenáhl. j. v. s.</i> | $\Delta F < 0$ | $\Delta F = 0$ | $\Delta F > 0$ <i>T₁</i> |
| Izotermicko-izobarické ² | Gibbsova energie G | $\Delta G < 0$ | $\Delta G = 0$ | $\Delta G > 0$ <i>T₁</i> |

¹ Nesmí být vyměňována žádná objemová práce.
² Současně nesmí být vyměňována jiná než objemová práce (např. elektrická).

Entropie

Stavová veličina entropie se značí S a její jednotkou je 1 J K^{-1} .

Definiční vztah pro izotermické podmínky: *nesmí se zřet. kypet...*

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

Změna entropie je rovna reverzibilně vyměněnému teplu mezi soustavou a okolím dělenému teplotou soustavy.

Obecná definice vyžaduje znalosti diferenciálního a integrálního počtu. Platí však univerzálně, protože při nepřatné výměně tepla dQ_{rev} se teplota T nezmění ani při neizotermických podmínkách.

$$dS = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

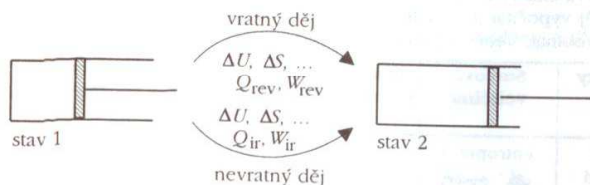
Pro větší vyměněné teplo Q_{rev} sčítáme mnoho dílčích dS , tedy počítáme určitý integrál.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

S využitím znalosti první věty termodynamické můžeme odvodit vztahy pro výpočty změn entropie při různých dějích.

Změny entropie při vratných a nevratných dějích

Změna entropie ΔS nezávisí na cestě soustavy ze stavu 1 do stavu 2. Představme si, že tatáž soustava přejde ze stavu 1 do stavu 2 jednou vratnou a podruhé nevratnou cestou.



Obr. 44 Přejchod soustavy ze stavu 1 do stavu 2

Pro stavové veličiny platí:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \Delta S = S_2 - S_1 \quad \Delta V = V_2 - V_1 \quad \text{atd.}$$

Pro nestavové veličiny platí:

$$Q_{rev} \neq Q_{ir} \quad W_{rev} \neq W_{ir}$$

Pro oba případy musí být splněna první věta termodynamická:

$$\text{Vratný děj: } \Delta U = Q_{rev} + W_{rev}$$

$$\text{Nevratný děj: } \Delta U = Q_{ir} + W_{ir}$$

$$\Delta U = \Delta U$$

$$Q_{rev} + W_{rev} = Q_{ir} + W_{ir}$$

Při studiu izotermického děje jsme zjistili, že $W_{rev} < W_{ir}$. Ze spojení s předchozí rovnicí vyplývá, že $Q_{rev} > Q_{ir}$. Tím můžeme doplnit definiční výraz pro změnu entropie pro vratný nebo nevratný děj:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad dS > \frac{dQ_{ir}}{T}$$

Uvedená rovnice a nerovnice jsou matematickou formulací druhé věty termodynamické.

Výpočty změn entropie a její praktický význam

Izotermický děj

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{-W_{rev}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Izochorický děj

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V dT}{T} = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Izobarický děj

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Izotermicko-izobarický děj (např. fázová přeměna)

Příklad vypařování:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{n\Delta H_{vyp}}{T_{vyp}}$$

Adiabatický děj

Při adiabatickém ději se nevyměňuje s okolím teplo ($Q=0$), proto platí:

$$\Delta S = 0 \quad \text{vratné děje, rovnováha}$$

$$\Delta S > 0 \quad \text{nevratné děje}$$

V tepelně izolované soustavě dojde k rovnováze, když entropie dosáhne maximální hodnoty. Kdybychom považovali vesmír za izolovanou soustavu jako celek, docházelo by v něm k absolutnímu růstu entropie.

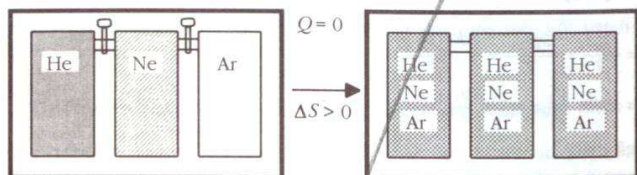
Entropie je měrou neuspořádanosti soustavy. Větší entropie znamená větší neuspořádanost. Proto entropie např. roste při chemických reakcích, při kterých

- z méně částic vzniká více částic,
- mění se fáze směrem od tuhých na kapalné a plynné.

Příkladem takové reakce je tepelný rozklad chloridu amonného:



Entropie souvisí s pravděpodobností stavu, neboť méně uspořádaný stav je pravděpodobnější. To lze demonstrovat na příkladu mísení plynů difúzí.



Obr. 45 Samovolné mísení plynů

- Mísení je nevratný děj, jeho průběh je samovolný.
- Stav po promísení plynů je méně uspořádaný a pravděpodobnější.

Entropie při cyklickém ději

Změna entropie při jednom cyklu by měla být nulová, protože se vracíme do stejného výchozího stavu a entropie je stavová veličina. Zvážíme-li, že při adiabatických dějích, které provádíme vratně, se entropie nemění, stačí sečíst pro celkovou změnu entropie izotermické příspěvky.

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

Z účinnosti tepelného stroje vyplývá:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} \quad | \cdot T_2 Q_2$$

$$T_2 Q_2 - T_1 Q_2 = T_2 Q_2 + T_2 Q_1 \quad | \cdot \frac{1}{T_1 T_2}$$

$$-\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Po dosažení tohoto výsledku do vztahu pro změnu entropie dokážeme nulovou hodnotu této změny.

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1} = -\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Reálný tepelný stroj pracuje nevratně. Změna entropie tepelného stroje po jednom cyklu musí být nulová, protože se vracíme do totálního výchozího stavu a entropie je stavová veličina. Ovšem okolí stál návrat zpět nevratné změny, např. spalení paliva. V okolí entropie vzrostla. To ve svém důsledku, chápeme-li soustavu a okolí jako celek, znamená absolutní nárůst entropie.

Spojení první a druhé věty termodynamické

Gibbsova a Helmholtzova energie

Kritérium rovnováhy a průběhu samovolného děje pro tepelně izolované soustavy již známe. Hledíme vhodné stavové veličiny i pro uzavřené neizolované soustavy tak, že budeme spojovat výsledky z druhé věty termodynamické (pro entropii) s první větou termodynamickou.

Pracujeme za konstantní teploty (izotermický děj).

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \Rightarrow T \Delta S \geq Q$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U \leq T \Delta S + W$$

$$\Delta U - T \Delta S \leq W \quad | \cdot (-1)$$

$$-(\Delta U - T \Delta S) \geq -W$$

$$-\Delta F \geq -W$$

Vykonaná práce se při izotermickém ději rovná úbytku Helmholtzovy energie F , probíhá-li děj vratně. Při nevratném průběhu je vykonaná práce menší.

Helmholtzova energie F je definována:

$$F = U - TS$$

Jestliže zajistíme vedle izotermických i izochorické podmínky, nemůže soustava konat objemovou práci. Pro soustavu schopnou konat jen objemovou práci bude platit $-W = 0$. Proto:

$$\Delta F \leq 0$$

Soustava bude v rovnováze, když se Helmholtzova energie nebude měnit. Probíhající nevratný děj dokazuje pokles Helmholtzovy energie. Soustava se za uvedených podmínek snaží snížit Helmholtzovu energii na minimum.

Kdybychom pracovali při konstantní teplotě a tlaku se soustavou, která je schopná konat kromě objemové i jiné druhy práce W^* , lze provádět tyto úpravy:

$$-(\Delta U - T \Delta S) \geq -W$$

$$-(\Delta U - T \Delta S) \geq +p \Delta V - W^*$$

$$-(\Delta U - T \Delta S + p \Delta V) \geq -W^*$$

$$-\Delta G \geq -W^*$$

Vykonaná neobjemová práce se při izotermicko-izobarickém ději rovná (vratný průběh) nebo je menší (nevratný průběh) než úbytek Gibbsovy energie G .

Gibbsova energie je definována:

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

Jestliže soustava není schopna konat jinou než objemovou práci, platí:

$$\Delta G \leq 0$$

Soustava bude v rovnováze, když se Gibbsova energie nebude měnit. Probíhající nevratný děj dokazuje pokles Gibbsovy energie. Za izotermicko-izobarických podmínek se snaží soustava snížit svou Gibbsovu energii na minimum.

Chemický potenciál

Elektrickým vodičem bude probíhat elektrický proud jen tehdy, když zajistíme, aby mezi konci vodiče bylo elektrické napětí, tedy rozdíl elektrických potenciálů. Tento děj a jeho směr se dá předpovědět, podíváme-li se, kde je vodič připojen na + a -. Jestliže drát uprostřed přestřihneme, tak ani rozdíl potenciálů průchod proudů neumožní, ale soustava není v rovnováze, protože děj je potenciálně možný. Tento příklad nás přivádí k otázce: Existuje také pro chemické děje a fázové přeměny takový hybatel, jakým byl zmíněný rozdíl elektrických potenciálů? Odpověď zní ano. Jde o **chemický potenciál**, který budeme definovat pro izobaricko-izotermické podmínky (pro jiné podmínky se sice definuje jinak, ale to nevyklučuje jeho existenci).

Jestliže obsahuje soustava směs látek o s složkách, přispívá každá složka k celkové Gibbsově energii soustavy svým dílem.

$$G = G_1 + G_2 + \dots + G_s$$

Gibbsova energie složek směsi nemůže být stejná jako Gibbsova energie čistých izolovaných složek, protože již víme, že při mísení složek se mění entropie, a ta je v definici Gibbsovy energie obsažena. Každá složka soustavy má určité látkové množství n . Gibbsovu energii jednoho molu složky soustavy nazveme za izotermicko-izobarických podmínek chemickým potenciálem μ této složky. Chemický potenciál je tedy parciální molární Gibbsova energie. Pro Gibbsovu energii celé soustavy platí:

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots + n_s\mu_s$$

Chemický potenciál je stěžejní veličinou chemické termodynamiky. Tendence složek soustavy snižovat svůj chemický potenciál řídí chemické a fyzikální děje právě určitým směrem. Stejně jako u zmíněného vodiče jsme nastavili ději bariéru jeho přestřížením, příroda nastavuje mnohým dějům bariéry sama. Například směs vodíku a kyslíku má velkou tendenci spolu reagovat, ale neděje se tak, dokud neučiníme "chemický zkrat", např. škrtnutí sirkou.

Tak, jako u gravitačního nebo elektrického potenciálu, ani u chemického potenciálu nemůžeme vyjádřit jeho velikost, aniž bychom si na ose potenciálů nedohodili určitou porovnávací hodnotu. Vlastně si určíme vhodný standardní stav, k němuž hodnotu chemického potenciálu vztáhneme.

Vyjádření závislosti chemického potenciálu na tlaku nám ukáže takové využití standardního stavu. Nechť soustava obsahuje 1 mol ideálního plynu za konstantní teploty. Vyřešíme problém, jak se změni jeho chemický potenciál, když se tlak změni izotermicky z hodnoty p' na p . Podle definice Gibbsovy energie platí při izotermické změně:

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

62

Změna entalpie ideálního plynu je při konstantní teplotě nulová, protože platí $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$. Pro ideální plyn souvisí změna vnitřní energie jen se změnou teploty a součinn pV je podle Boyleova zákona neměnný.

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p}{p^0}$$

Standardním chemickým potenciálem μ^0 určíme jeho hodnotu pro 1 mol ideálního plynu při standardním tlaku $p^0 = 101325$ Pa a při teplotě soustavy T .

$$\Delta\mu = \mu - \mu^0 = RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

Pro reálné soustavy jsou standardní stavy definovány složitěji. Vždy je však třeba vědět, jaký standardní stav byl aplikován, aby hodnota chemického potenciálu dávala věrohodnou informaci.⁵

3.4 Třetí věta termodynamická

Třetí věta termodynamická je vyjadřována různými formulacemi, z nichž si dvě uvedeme. Zařadíme-li do sledu naše úvahy o užitečných přeměnách tepla na práci, pak třetí věta nás připravuje o poslední zbytky optimismu. Z první věty jsme si odnesli radostné závěry, že teplo lze přeměnit na ekvivalentní práci, z druhé věty, že to je při praktické realizaci na 100% možné jen při teplotě chladnějšího tepelného zásobníku rovnající se absolutní nule. Třetí věta ale tvrdí, že absolutní nuly nelze dosáhnout.

Čím více se blíží teplota absolutní nule, tím méně závisí vlastnosti látek na teplotě samotné. Tedy čím více se blížíme absolutní nule, tím méně lze využít vlastností látky ke snížení její teploty. Z toho vyplývá, že vlastnosti látek při absolutní nule na teplotě nezávisí, a proto této teploty nelze dosáhnout. Podle třetí věty termodynamické **není možné konečným počtem operací dosáhnout absolutní teplotní nuly**.

Kdybychom zkoumali, jak se mění různé termodynamické veličiny při teplotách blížících se absolutní nule, došli bychom k důležitému závěru pro entropii. Dokonalý krystal čisté látky bude zcela pravidelně uspořádán a částice budou na svých pevných místech krystalové mřížky. **Entropie čistých krystalických látek je proto při absolutní teplotní nule nulová**. To je jiné znění třetího termodynamického principu, tentokrát z pohledu entropie.

Víme-li, kdy je entropie nulová, můžeme zjistit **absolutní entropii** S při jakékoli vyšší teplotě a nejen určovat její změny ΔS . Je-li známo, jakými změnami prošla soustava při cestě od absolutní nuly k určité teplotě, sečteme veškeré přírůstky entropie a dostaneme její absolutní velikost. To je zásadně rozdílné od vnitřní energie U a veličin, které ji v sobě zahrnují - entalpie H , Helmholtzovy a Gibbsovy energie F a G .

⁵ Index 0 budeme u veličin nadále používat pro jejich vyjádření za standardního tlaku. Standardní tlak položíme roven hodnotě normálního tlaku 101 325 Pa.

63

Cvičení

- 1 Do parního stroje se přivádí přehřátá pára o teplotě 255°C. a) Jaká je jeho maximální účinnost, slouží-li jako chladič vnější vzduch, kdy konečná teplota páry je 100°C? b) Jakou teplotu musí mít chladič, aby bylo dosaženo maximální účinnosti 40%?
- 2 Jakou práci vykoná Carnotův tepelný stroj s 10 kg argonu, který pracuje mezi teplotami 275°C a 100°C? Výchozí tlak argonu je 10 MPa. Tlak po izotermické a adiabatické expanzi klesá na 1 MPa.
- 3 Porovnejte teoretickou účinnost parního stroje pracujícího při tlaku 0,5 MPa, kdy voda vře při 152°C, se strojem, který pracuje při tlaku 10 MPa, kdy voda vře při 312°C. Chladnější lázeň má v obou případech teplotu 30°C.
- 4 Pro určitou chemickou přeměnu 1 molu látky byly určeny hodnoty $\Delta H_r = 95 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta S = 180 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Vypočítejte ΔG při teplotě 300 K a při teplotě 900 K. Může při některé z těchto teplot reakce samovolně probíhat?
- 5 Při teplotě 298 K jsou 2 moly ideálního plynu izotermicky vratně stlačeny z tlaku 1 MPa na tlak 3 MPa. Pro tento děj vypočítejte a) změnu vnitřní energie, b) změnu entalpie, c) změnu entropie, d) změnu Helmholtzovy energie, e) změnu Gibbsovy energie.
- 6 64 g kyslíku expandovalo při výchozí teplotě 25°C z objemu 25 na 35 l. Určete změnu entropie, probíhal-li děj a) vratně izotermicky, b) nevratně izotermicky, c) izobaricky, d) adiabaticky.
- 7 Na jaký násobek původního objemu musí izotermicky vratně expandovat 2 moly ideálního plynu, aby jeho entropie stoupla o 5 J K^{-1} ?
- 8 V Dewarově nádobě je 10 g ledu o teplotě 0°C přidáno k 30 g vody teplé 90°C. $\Delta H_{\text{tání}} = 5980 \text{ J mol}^{-1}$. Tepelná kapacita Dewarovy nádoby je zanedbatelná. a) Jaká je teplota vody po ustavení rovnováhy? b) Jak se změní entropie soustavy?
- 9 Jak se změní entropie 0,05 molů plynného dusíku a) vratným ohřátím z 25°C na 1000°C při stálém tlaku 0,1 MPa, b) vratným stlačením z 0,1 MPa na 1 MPa při stálé teplotě 25°C?
- 10 80 g dusíku bylo v uzavřeném autoklávu zahřáto z 300 K na 400 K. Vypočítejte změnu jeho entropie.
- 11 Vypočítejte změnu entropie 0,15 molů vody při přechodu z kapalného skupenství, kde je pod normálním tlakem do plynného skupenství, kde bude pod tlakem 0,05 MPa. Změna probíhá při teplotě 373,15 K. Pára se chová jako ideální plyn. $\Delta H_{\text{vyp}} = 40,65 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.5 Termochemie

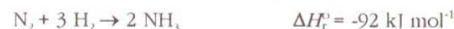
Chemické reakce a fyzikální změny v soustavě jsou doprovázeny výměnou tepla mezi soustavou, ve které nastává děj, a okolím.

- **Exotermické** reakce jsou ty, při nichž reagující soustava uvolňuje teplo do svého okolí.
- **Endotermické** reakce jsou ty, při nichž reagující soustava pohlcuje teplo ze svého okolí.
- **Atermické** reakce jsou ty, při nichž soustava s okolím nevyměňuje žádné teplo.

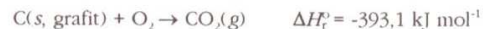
Reakční teplo Q_r (kJ mol^{-1}) je teplo uvolněné nebo pohlcené soustavou v důsledku toho, že v ní proběhla chemická reakce. Vztahuje se na jednotkový rozsah reakce. (Při jednotkovém rozsahu reakce zreagují látky v poměru látkových množství daných stechiometrickými koeficienty v chemické rovnici). Pro izobarický průběh se udává jako reakční entalpie ΔH_r , pro izochorický průběh jako reakční vnitřní energie ΔU_r . Dále budeme uvažovat reakční entalpie.

Změny entalpie při fyzikálních a chemických změnách v soustavě jsou vesměs uváděny jako **standardní změny entalpie** ΔH° , kdy látky účastníci se děje jsou na počátku a konci děje ve standardním stavu. Standardní stav je stav čisté látky při standardní teplotě (25°C) a standardním tlaku (101325 Pa). Např. standardní stav ethanolu je čistý kapalný ethanol, standardní stav kyslíku je čistý plynný kyslík při uvedené teplotě a tlaku. U tuhých látek je důležitá i krystalická modifikace. Obvykle bereme za standardní nejstabilnější modifikaci. U uhlíku je jí grafit, nikoliv diamant, u síry kosočtverečná modifikace apod.

Reakční entalpie exotermických reakcí má zápornou hodnotu, endotermických reakcí kladnou hodnotu. To je ve shodě s dohodou o znaménkách výměny energie mezi soustavou a okolím. Zapisujeme-li reakci termochemickou rovnicí, udáváme u ní standardní reakční entalpii, například:



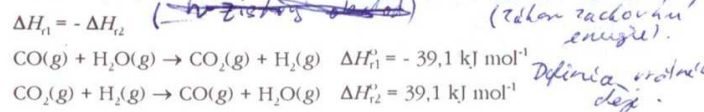
Reakční entalpie závisí na skupenském stavu a krystalové formě látek.



Termochemické zákony

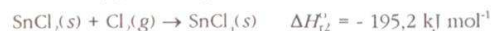
1. termochemický zákon (Lavoisier-Laplaceův zákon) porovnává reakční entalpie reakcí, které probíhají oběma směry.

Reakční entalpie přímé a protisměrné reakce je až na znaménko stejná.



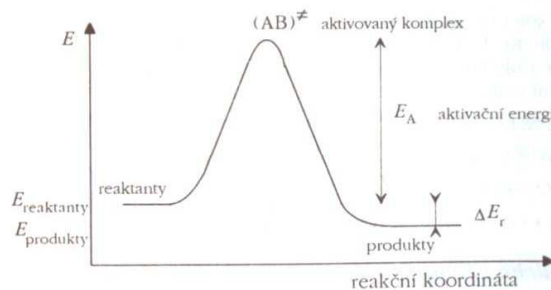
2. termochemický zákon (Hessův zákon)

Reakční teplo celkové reakce je stejné, proběhne-li reakce najednou nebo řadou dílčích reakcí.



Termochemických zákonů se používá při výpočtech reakčních entalpií. Nejde v nich ovšem o nic jiného než o specifické případy nezávislosti stavové veličiny na cestě. $\rightarrow F \rightarrow$ *získat je (E, B, D)*

Aby mohla proběhnout přeměna reaktantů v produkty, je třeba nejprve alespoň částečně narušit některé původní chemické vazby reaktantů, popřípadě vytvořit zárodky nových vazeb (vzniká energeticky bohatý aktivovaný komplex). Říkáme, že se reaktanty aktivují. Reagující částice musí nejprve překonat energetickou bariéru spojenou se vznikem aktivovaného komplexu a teprve pak mohou dokončit svou přeměnu na produkty.



Obr. 46 Energetický diagram průběhu jednoduché reakce

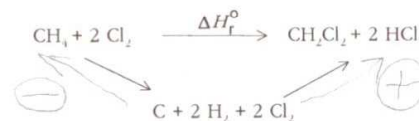
Reakční koordináta udává energeticky nejvýhodnější cestu od reaktantů k produktům. Každá jiná cesta k produktům je energeticky méně výhodná, proto reakce může probíhat jen po reakční koordinátě.

Standardní entalpie chemických změn

A) Výpočet reakční entalpie ze slučovacích entalpií

Standardní slučovací entalpie ΔH_f° je standardní reakční entalpie potřebná ke vzniku 1 molu látky z prvků.

Při odvození vztahu pro výpočet standardní reakční entalpie reakce ΔH_r° stačí vycházet z toho, že entalpie je stavová veličina, a její změna tudíž nezávisí na cestě ze stavu 1 do stavu 2. Tuto cestu si kromě sledovaného průběhu reakce můžeme představit tak, že reaktanty rozložíme na prvky (to je opakem slučování) a tyto prvky pak sloučíme v produkty. Tak do reakční entalpie započítáme kladně slučovací entalpie produktů a záporně slučovací entalpie reaktantů. To znamená, že standardní reakční entalpie se rovná rozdílu stechiometrických součtů standardních slučovacích entalpií produktů a reaktantů. Slučovací entalpie prvků musí být nulové, proto v následující rovnici není Cl_2 .



$$\Delta H_r^\circ = \underbrace{2\Delta H_f^\circ(\text{HCl}) + \Delta H_f^\circ(\text{CH}_2\text{Cl}_2)}_{\text{produkty}} - \underbrace{\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)}_{\text{reaktanty}}$$

Obecný vztah:

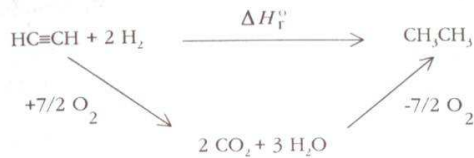
$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu_i (\Delta H_f^\circ)_i$$

B) Výpočet reakčního tepla ze spalných tepel

Standardní spalná entalpie ΔH_c° je standardní reakční entalpie potřebná ke spálení 1 molu látky na konečné oxidační produkty ($\text{CO}_2(g)$, $\text{H}_2\text{O}(l)$, $\text{SO}_2(g)$).

Při odvození vztahu pro standardní reakční entalpii reakce ΔH_r° stačí opět vycházet z toho, že entalpie je stavová veličina. Cestu ze stavu 1 do stavu 2 si kromě sledovaného průběhu reakce můžeme představit tak, že reaktanty spálíme na konečné oxidační produkty a ty pak přeměníme v produkty reakce (což je opakem spalování těchto produktů). Tak do reakčního tepla započítáme kladně spalná tepla reaktantů a záporně spalná tepla produktů. Standardní reakční entalpie je rozdílem stechiometrických součtů standardních spalných entalpií reaktantů a produktů. Spalné entalpie konečných oxidačních produktů se rovnají nule. Slučovací i spalné entalpie se uvádějí běžně v kJ mol^{-1} .

⁶ Stechiometrické koeficienty ν_i reaktantů jsou záporné a stechiometrické koeficienty ν_i produktů kladné (viz Chemická kinetika).



$$\Delta H_r^\circ = \underbrace{\Delta H_f^\circ(\text{HC}\equiv\text{CH}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)}_{\text{reaktanty}} - \underbrace{\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_3)}_{\text{produkty}}$$

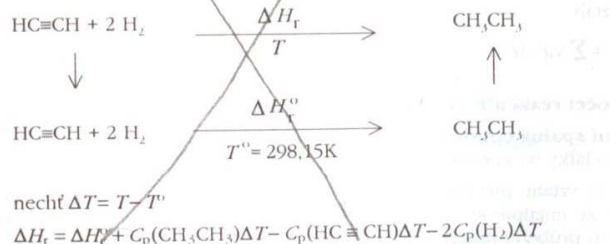
Obecný vztah:

$$\Delta H_r^\circ = -\sum \nu_i(\Delta H_f^\circ)_i$$

C) Kirchhoffův zákon

Má-li některá reakce probíhat při jiné teplotě než je standardní, tak ze známé standardní reakční entalpie ΔH_r° vypočítáme reakční entalpii ΔH_r při jiné teplotě opět na základě úvahy o nezávislosti změny entalpie na cestě.

Naše reakce proběhne při teplotě T . Druhá cesta bude vést přes standardní teplotu. Tedy reaktanty nejdříve ochladíme (zařídíme) z T na 25°C (rolí hrají tepelné kapacity reaktantů), pak necháme proběhnout reakci doprovázenou ΔH_r° a nakonec změním teplotu produktů z 25°C na T (rolí hrají tepelné kapacity produktů).



Tento vztah je konkrétní aplikací **Kirchhoffova zákona**. Vidíme, že reakční entalpie při teplotě T se rovná standardní reakční entalpii zvětšené o stechiometrický součet molárních izobarických tepelných kapacit produktů násobených rozdílem teplot a zmenšenému o stechiometrický součet molárních izobarických tepelných kapacit reaktantů rovněž násobených rozdílem teplot ΔT .

Obecný vztah pro Kirchhoffův zákon (při zanedbání závislosti tepelných kapacit na teplotě):

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \sum \nu_i(C_p)_i \Delta T \quad \text{Kirchhoffův zákon}$$

D) Výpočet reakční entalpie z vazebných entalpií

Vazebná disociační entalpie je standardní reakční entalpie štěpení určité vazby. Její hodnota je závislá na sloučenině, ve které se vazba nachází. Střední vazebná entalpie je střední hodnota vazebných disociačních entalpií týchž vazeb ze série příbuzných sloučenin. V tabulkách jsou uvedeny hodnoty pro disociaci v plynném stavu. Můžeme je použít k určení slučovacího tepla. Vycházíme z cesty, kdy prvky ve standardním stavu nejdříve převedeme na jednoatomové plyny za standardního tlaku (atomizační entalpie ΔH_a°) a ty sloučíme ve sloučeninu ve standardním stavu (vazebné entalpie).

Kdybychom počítali slučovací entalpii methanolu $\text{CH}_3\text{OH}(l)$, platilo by:

- $\text{C}(s, \text{gr}) + 2\text{H}_2(g) + 1/2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{C}(g) + 4\text{H}(g) + \text{O}(g)$
 - $\text{C}(g) + 4\text{H}(g) + \text{O}(g) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(l)$
- $$\Delta H_f^\circ = \Delta H_a^\circ[\text{C}(s, \text{gr})] + 2\Delta H_a^\circ[\text{H}_2] + 1/2\Delta H_a^\circ[\text{O}_2] - 3\Delta H_{\text{C-H}} - \Delta H_{\text{C-O}} - \Delta H_{\text{O-H}} + \Delta H_{\text{kond}}(\text{CH}_3\text{OH})$$

V tomto vztahu jsme započítali atomizaci uhlíku jeho atomizační entalpii. U vodíku a kyslíku jsme uvážili, že při atomizaci štěpí své vazby, a započítali vazebné entalpie jednoduché vazby vodíku a dvojně vazby kyslíku. Vazebnou entalpii jsme násobili počtem molekul, které je třeba rozštěpit (2 vodíku a 1/2 kyslíku). Pak jsme odečetli vazebné entalpie všech vazeb, které vznikají spojením atomů v methanol. Plynný methanol jsme nechali zkondenzovat, protože ve standardním stavu je kapalný a připočetli jsme proto jeho kondenzační entalpii.

Entalpie fyzikálních změn

Uvedeme si stručný výčet entalpií, které se vyměňují mezi soustavou a okolím při skupenských změnách, při rozpouštění látek a při zředování roztoků.

Skupenské entalpie

Standardní skupenské entalpie jsou entalpie potřebné ke skupenské přeměně 1 molu látky, kdy počáteční a konečný stav látky je standardní.

- Molární výparná entalpie $\Delta H_{\text{vyp}}^\circ$
- Molární entalpie tání $\Delta H_{\text{tání}}^\circ$
- Molární sublimační entalpie $\Delta H_{\text{subl}}^\circ = \Delta H_{\text{vyp}}^\circ + \Delta H_{\text{tání}}^\circ$
- Molární kondenzační entalpie $\Delta H_{\text{kond}}^\circ = -\Delta H_{\text{vyp}}^\circ$
- Molární entalpie tuhnutí $\Delta H_{\text{tuh}}^\circ = -\Delta H_{\text{tání}}^\circ$

Rozpuštěcí a zředovací entalpie

- Integrální rozpouštěcí entalpie je rovna teplu, které se vymění při rozpouštění 1 molu látky v čistém rozpouštědle na roztok dané koncentrace.
- Diferenciální rozpouštěcí entalpie je rovna teplu, které se vymění při rozpouštění 1 molu látky v nekonečném množství roztoku dané koncentrace (ta se tím nezmění).

- Integrální zředovací entalpie je rovna teplu, které se vymění při zředění roztoku koncentrace c_1 1 molem rozpouštědla na koncentraci c_2 .
- Diferenciální zředovací entalpie je rovna teplu, které se vymění při přidání 1 molu rozpouštědla k nekonečnému množství roztoku dané koncentrace (ta se tím nezmění).
- Všechny zmíněné entalpie se uvádějí jako molární, tj. v kJ mol^{-1} .

Cvičení

1. Kolik tepla vyvine aluminotermická reakce $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$, vstoupí-li do ní 1 kg oxidu železitého? Počítejte ze standardních slučovací entalpií.
2. Vypočítejte entalpii, která se uvolní při spálení 0,5 m³ methanu za standardních podmínek. Použijte hodnotu standardní spalné entalpie methanu z cvičení 7.
3. V kalorimetru bylo při počáteční teplotě 20,00°C spáleno 1,1050 g naftalenu. Konečná teplota byla 22,26°C. Celková tepelná kapacita kalorimetru činí 19,67 kJ K^{-1} . Vypočítejte molární spalnou entalpii naftalenu. ($M=128,18 \text{ g mol}^{-1}$).
4. Přepočítejte standardní slučovací entalpii amoniaku na teplotu 800°C.
5. a) Určete ze slučovací entalpií standardní reakční entalpii reakce $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 b) Přepočítejte reakční entalpii na teplotu 200°C.
6. Vypočítejte standardní slučovací entalpii kapalného benzenu, znáte-li standardní slučovací entalpii oxidu uhličitého (-394 kJ mol^{-1}), kapalně vody (-286 kJ mol^{-1}) a standardní spalnou entalpii kapalného benzenu ($-3268 \text{ kJ mol}^{-1}$).
7. Ze standardních spalných entalpií vypočítejte standardní reakční entalpie těchto reakcí:
 - a) $\text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - b) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - c) $\text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 - d) $\text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ΔH_f° (kJ mol^{-1}):
 C(s): -394, CO(g): -283, H₂(g): -286, CH₄(g): -891.
8. Vypočítejte standardní slučovací entalpii kapalného ethanolu, znáte-li standardní vazebné disociační entalpie H-H: 436 kJ mol^{-1} , H-C: 412 kJ mol^{-1} , H-O: 463 kJ mol^{-1} , C-C: 348 kJ mol^{-1} , C-O 360 kJ mol^{-1} , O=O: 497 kJ mol^{-1} a standardní atomizační entalpii C(s): 716,7 kJ mol^{-1} , $\Delta H_{\text{vap}}=43,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4 Chemická kinetika

Chemická reakční kinetika je část fyzikální chemie zabývající se rychlostí chemické reakce, jejím ovlivňováním a vztahem mezi rychlostí reakce a jejím reakčním mechanismem.

4.1 Reakční rychlost

Rychlost chemické reakce v je veličina, která kvantitativně udává, jak se v důsledku průběhu reakce změní složení reakční směsi za jednotku času. Jednotkou rychlosti chemické reakce je s^{-1} .

Průměrná reakční rychlost \bar{v} je změna koncentrace reaktantu nebo produktu za časový interval:

$$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{X} + \text{Y}$$

$$\bar{v} = \frac{-\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{X}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Y}]}{\Delta t}$$

$$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$$

$$-\Delta[\text{H}_2] = -\Delta[\text{I}_2] = 1/2 \Delta[\text{HI}]$$

$$\bar{v} = \frac{-\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

Z jedné molekuly vodíku a jodu vznikají dvě molekuly jodovodíku. Přibývá ho dvakrát rychleji než ubývá jednotlivých reaktantů. Proto mu ve vztahu pro uvedený příklad přiřazujeme koeficient 1/2.

Obecně platí:

$$a\text{A} + b\text{B} \rightarrow x\text{X} + y\text{Y}$$

$$\bar{v} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{x} \frac{\Delta[\text{X}]}{\Delta t} = \frac{1}{y} \frac{\Delta[\text{Y}]}{\Delta t}$$

Stechiometrické koeficienty se značí řeckým písmenem ν . Produkty mají stochiometrické koeficienty kladné, reaktanty záporné. Znamená to, že pro uvedenou obecnou reakci platí:

$$\nu_{\text{A}} = -a \quad \nu_{\text{B}} = -b \quad \nu_{\text{X}} = x \quad \nu_{\text{Y}} = y$$

$$\bar{v} = \frac{1}{\nu_{\text{A}}} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_{\text{X}}} \frac{\Delta[\text{X}]}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_{\text{Y}}} \frac{\Delta[\text{Y}]}{\Delta t}$$

Okamžitá rychlost chemické reakce v je rovna okamžité rychlosti zániku libovolného z reaktantů nebo okamžité rychlosti tvorby libovolného z produktů vydělené stochiometrickým koeficientem příslušného reaktantu nebo produktu.

$$v = \frac{1}{\nu_{\text{A}}} \frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{B}}} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{X}}} \frac{d[\text{X}]}{dt} = \frac{1}{\nu_{\text{Y}}} \frac{d[\text{Y}]}{dt}$$

Účelné je zavedení veličiny rozsah reakce ξ , která udává, do jaké míry probíhá daná reakce. Rozsah reakce dostaneme dělením zreagovaného látkového množství příslušným stechiometrickým koeficientem. Je to extenzivní veličina. Její jednotkou je 1 mol.

$$\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

- Zvolme jako příklad reakce syntézu amoniaku $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. Zreaguje-li 1 mol dusíku se 3 moly vodíku, bude rozsah reakce 1 mol. Zreagují-li 3 moly dusíku s 9 moly vodíku, bude rozsah reakce:

$$\xi = \frac{\Delta n(N_2)}{\nu(N_2)} = \frac{-3 \text{ mol}}{-1} = 3 \text{ mol} \quad \xi = \frac{\Delta n(H_2)}{\nu(H_2)} = \frac{-9 \text{ mol}}{-3} = 3 \text{ mol}$$

Rozsah reakce vychází pro každou komponentu reakce, reaktant i produkt, stejně. S pomocí rozsahu reakce proto vyjádříme rychlost reakce jedinou rovnicí (pro obecný děj):

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad \bar{v} = \frac{\xi}{\Delta t}$$

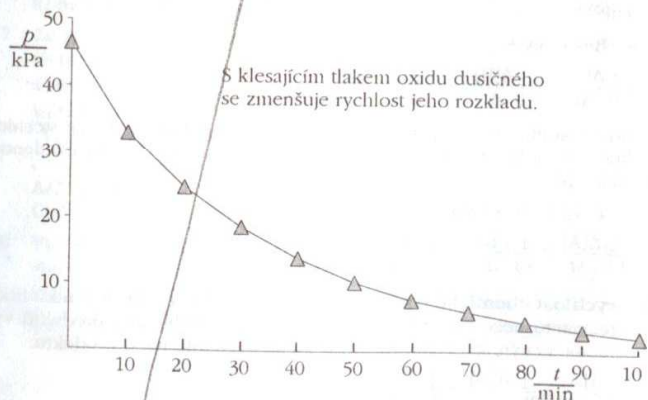
Rychlost chemické reakce podle **rychlostní rovnice** (Guldberg, Waage) závisí na koncentracích reaktantů:

Pro reakci $A + B \rightarrow$ produkty

$$v = k [A][B]$$

k rychlostní konstanta (s^{-1})

Rychlost chemické reakce je přímo úměrná součinu relativních látkových koncentrací reaktantů. Na obrázku níže je možno sledovat pokles rychlosti reakce s klesajícím obsahem reaktantu.



Obr. 47 Rozklad oxidu dusičného s časem při teplotě 45°C

Pro reakci $aA + bB \rightarrow xX + yY$ je rychlostní rovnice

$$v = k [A]^a [B]^b$$

a, b jsou **řády reakce**. Vzhledem ke složce A je řád reakce a , vzhledem ke složce B je řád reakce b , $a + b$ je **celkový řád reakce**. Jen v jednoduchých případech jsou řády reakce shodné se stechiometrickými koeficienty.

Podle **srážkové teorie** chemických reakcí může reakce $A + B \rightarrow$ produkty proběhnout jen tehdy, když jsou splněny tyto podmínky:

- Molekuly A a B se **srazí**.
- Srážka je **efektivní** (molekuly jsou při srážce orientovány tak, aby mohlo nastat příslušné přeskupení valenčních elektronů).
- Energie srážky je minimálně stejná jako **aktivační energie** E_A dané reakce. Je-li $E_{srážky} < E_A$, reakce neproběhne. Chceme-li přesto reakci uskutečnit, musíme dodat reaktantům vhodným způsobem energii (jiskra, ozáření, zářka, vhodně skupenské podmínky).

Podle počtu molekul, které se mají při reakci srazit, rozlišujeme **molekularitu** reakce, čili reakce

- **monomolekulární** (rozpadá se samotná molekula),
- **bimolekulární** (srážka dvou molekul),
- **trimolekulární** (srážka tří molekul).

Převážná většina reakcí jsou reakce bimolekulární. V jednoduchých případech se obvykle kryje řád reakce s její molekularitou.

Aktivační bariéra zmíněná v termodynamice brání samovolnému průběhu četných chemických reakcí, které by vedly k zániku energeticky bohatých sloučenin (bez nichž by nemohl existovat život).

Zvětšením teploty o 10°C vzroste rychlost reakce dvojnásobně až čtyřnásobně. Přesnější vztah pro závislost rychlostní konstanty na teplotě odvodil Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Handwritten notes:
 $-$ E_A aktivační energie
 A frekvenční faktor (souvisí s frekvencí srážek a pravděpodobností efektivní srážky)
 $-$ E_A *vázná (případek kance)*
 $-$ *rostlív v pralose silicích*
 $-$ *každá potravina / plambování, sušení*
 $\rightarrow B, R, C$

Reakce málokdy probíhají jako izolované reakce, v jediném kroku. Soubor vzájemně propojených elementárních reakcí, který tvoří danou složitou reakci, se označuje jako **reakční mechanismus**. Ten se popisuje souborem chemických rovnic dílčích reakcí, kterému říkáme reakční schéma. Z rovnic, které vznikají porovnáním definičního vztahu pro reakční rychlost, a rychlostní rovnice odvozuje se tzv. integrované tvary kinetických rovnic reakcí, které umožňují počítat koncentrace reaktantů a produktů v průběhu reakce.

4.2 Reakce podle reakčního mechanismu

Izolované reakce

U izolovaných reakcí v reakční soustavě probíhá pouze jediná reakce.

Reakce I. řádu

Molekuly reaktantu A se rozpadají a rychlost reakce je určena jejich koncentrací.



$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

S použitím vyšší matematiky vychází integrovaný tvar rovnice:

- $[A] = a \cdot e^{-kt}$

a počáteční koncentrace látky A

$[A]$ okamžitá koncentrace látky A v čase t

Zkoumejme, jak dlouho bude trvat pokles výchozí koncentrace reaktantu na polovinu (poločas reakce):

$$\frac{a}{2} = a \cdot e^{-kt} \quad / \ln$$

$$\ln 0,5 = -kt_{1/2}$$

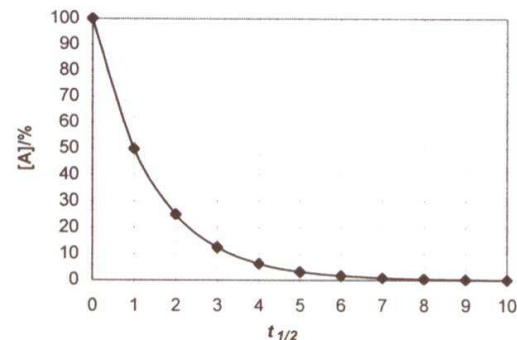
- $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Je zřejmé, že poločas reakce I. řádu závisí jen na její rychlostní konstantě, nikoliv na koncentraci. Proto vždy za každý následující poločas reakce klesne množství reaktantu na polovinu předchozího stavu. V grafickém vyjádření (obr. 48) je vidět, že pokles koncentrace po desíti poločasech se blíží téměř úplnému zreagování látky.

V praxi jsou reakce prvního řádu časté. Monomolekulární bývají radioaktivní rozpady, tepelná štěpení látek, izomerace apod. Zvláštní skupinu reakcí tvoří ty reakce, kde reaguje látka A s jinými, které jsou ve velkém přebytku. Např. sacharosa se v kyselém prostředí štěpí vodou na glukosu a fruktosu. Platí rychlostní rovnice:

$$v = k[\text{sach}].[\text{H}_2\text{O}]^0 = k[\text{sach}]$$

Koncentrace vody se prakticky nemění a reakce je vůči ní nultého řádu. Podobné reakce se nazývají **pseudomonomolekulární**. Typickými příklady jsou různé hydrolytické a solvolytické reakce, kde na substrát působí rozpouštědlo, které zpravidla splňuje podmínku velkého přebytku.



Obr. 48 Závíslost koncentrace reaktantu na počtu poločasů reakce

Reakce vyšších řádů

Reakce vyšších řádů mají složitější integrované formy kinetických rovnic. Jejich poločas reakce závisí na výchozí koncentraci.

Složitě (simultánní) reakce

U složitých reakcí v reakční soustavě probíhá několik reakcí jako série vzájemně spojených dílčích elementárních reakcí. Tyto reakce se dělí do několika skupin.

Následné (konsekutivní) reakce

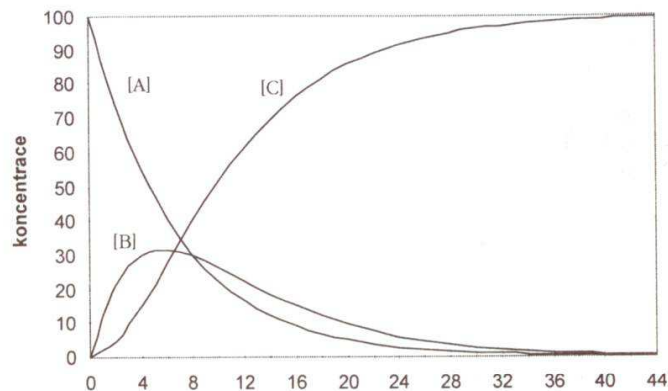
V následných reakcích navazují dvě reakce na sebe. První reakcí vzniká z reaktantů meziprodukt. Ten reaguje dále na konečné produkty.



Například úhrotná rovnice $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 3 \text{NO}_2$ popisuje dvě následné reakce:



U následných reakcí se mohou reakční rychlosti obou reakcí značně lišit. Probíhá-li první reakce rychle a druhá pomalu nebo jsou-li rychlosti srovnatelné, narůstá ve směsi koncentrace meziproduktu, který postupně reaguje na koncové produkty. Tento nárůst se poklesem koncentrace látky A snižuje. Proto prochází časová závislost koncentrace meziproduktu svým maximem. Je-li naopak rychlost první reakce nízká a druhé vysoká, může to znamenat, že jakmile vznikne meziprodukt, okamžitě reaguje dále. Z obou případů je zřejmé, že výslednou rychlost určuje nejpomalejší z následných reakcí, které se pak říká **rychlost určující stupeň reakce**.



Obr. 49 Závislost koncentrací na čase pro následnou reakci $A \rightarrow B \rightarrow C$

Bočné (paralelní) reakce

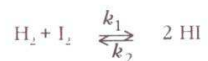
U bočných reakcí reaktanty spolu reagují dvěma a více různými reakcemi. Zvláště v organické chemii se s těmito reakcemi hojně setkáváme. Například při sulfonaci toluenu vznikají dva produkty:

Kdybychom u bočné reakce zkoumali koncentrace vznikajících produktů, zjistili bychom, že jejich poměr je stejný kdykoliv v průběhu reakce a rovná se poměru rychlostních konstant těchto bočných reakcí:

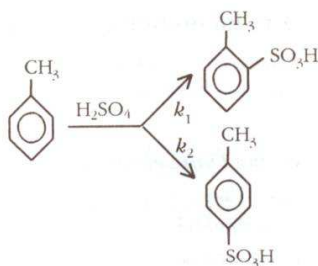
$$\frac{[2\text{-toluensulfonová kyselina}]}{[4\text{-toluensulfonová kyselina}]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Zvratné reakce

S přímou reakcí probíhá současně i protisměrná reakce:



Zvratné reakce vedou k ustavení chemické rovnováhy. Kinetický přístup k popisu chemické rovnováhy bude uveden v kapitole Chemické rovnováhy.



Řetězové reakce

V řetězových reakcích začne komplex reakcí iniciací, chemický děj se šíří mnoha následnými, případně bočními reakcemi (propagace) a je ukončen terminací.

- Při **iniciaci** vzniká radikál (zahájení reakce):
 $\text{Cl}-\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}\cdot + \cdot\text{Cl}$
- Při **propagaci** reagují radikály s molekulami (šíření reakce):
 $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}\cdot$
 $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$
- **Terminace** je zánik radikálů (ukončení reakce):
 $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2$
 $\text{Cl}\cdot + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$
 $\text{H}\cdot + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{HCl}$

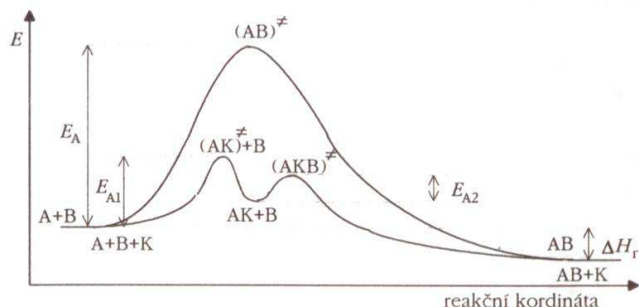
4.3 Katalýza

Katalyzátory jsou látky, které již v nepatrném množství značně ovlivňují rychlost chemické reakce. Katalyzátor není reaktant ani produkt. Po skončení reakce zůstává v chemicky nezměněné formě. Katalyzátory se dělí na pozitivní (urychlují chemické reakce) a negativní neboli inhibitory (zpomalují chemické reakce).

Nekatalyzovaná reakce probíhá přes vysokou energetickou bariéru (aktivační energie E_a) pomalu. Částice s nejvyšší energií ($AB)^{\ddagger}$ se nazývá aktivovaný komplex (na obrázku je zvýrazněn symbolem \ddagger). V této částici jsou již částečně narušeny staré a částečně vytvořeny nové vazby. Za přítomnosti pozitivního katalyzátoru se reakce uskuteční novým, energeticky výhodnějším mechanismem. Látka A vytvoří s katalyzátorem aktivovaný komplex ($AK)^{\ddagger}$ s podstatně nižší energií (aktivační energie E_{a1}), a proto tato reakce probíhá rychle. Vzniká nestabilní meziprodukt AK , který přes nízkou energetickou bariéru velmi rychle reaguje s látkou B (aktivovaný komplex ($AKB)^{\ddagger}$, aktivační energie E_{a2}) za vzniku produktu AB a za regenerace katalyzátoru. Rozdíl mezi energií produktů a energií reaktantů (reakční entalpie) na cestě nezávisí, a proto jsou reakční entalpie pro katalyzovanou i nekatalyzovanou reakci stejné.

Katalýza se dělí na **homogenní** (katalyzátor je v jedné fázi s reaktanty) a **heterogenní** (katalyzátor a reaktanty jsou v jiné fázi). Heterogenní katalyzátor by měl mít co nejlepší styk s reaktanty. Bývá zakotven na porézním nosiči (hlínky, aktivní uhlí, silikagel). Při reakci $2 \text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{SO}_4^{2-}$ jsou katalyzátorem železité a železnaté ionty ve stejné fázi (*aq*) jako reaktanty a jde o homogenní katalýzu. Oxidace oxidu siřičitého kyslíkem na oxid sirový na oxidu vanadičném při výrobě kyseliny sirové je příkladem heterogenní katalýzy.

V biochemii mají velký význam **biokatalyzátory** neboli **enzymy**, které velmi specificky katalyzují jen určitou nebo malý okruh reakcí v živých organismech.



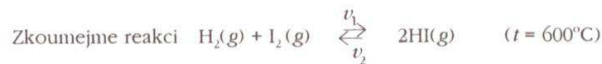
Obr. 50 Energetický diagram katalyzované a nekatalyzované reakce

Cvičení

- Uhlík v přírodě obsahuje stacionární množství radioaktivního izotopu ^{14}C , jehož obsah v živé hmotě se stále obnovuje působením kosmického záření a koloběhem uhlíku. Ve hmotách, jež jsou odstříhány, tj. koloběh uhlíku přestal, klesá množství ^{14}C . Poločas rozpadu ^{14}C je 5730 let. Na egyptské mumii bylo zjištěno, že její radioaktivita činí 56,2% stacionárního stavu (v živé hmotě). Jak stará je mumie?
- Určete poločas reakce rozkladu ethanu na methylové radikály při teplotě 700°C , jestliže rychlostní konstanta je $5,46 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
- Teplným rozkladem cyklobutanu vzniká ethylen podle rovnice:
 $\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow 2 \text{CH}_2=\text{CH}_2$
 Při teplotě 438°C je rychlostní konstanta $2,48 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Za jakou dobu dosáhne molární poměr ethylenu k cyklobutanu hodnoty rovné 1?
- Reakce $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{Cl}^-$ je reakcí druhého řádu. Rychlostní konstanta při teplotě 20°C je $2,29 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Určete reakční rychlost a) v okamžiku, kdy mají oba reaktanty relativní látkovou koncentraci 0,1, b) v okamžiku, kdy mají oba reaktanty relativní látkovou koncentraci 0,05.
- Pro rozklad plynného jodovodíku byla při teplotě 556 K změřena rychlostní konstanta $3,517 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ a při teplotě 781 K rychlostní konstanta $3,954 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Určete aktivační energii reakce E_a .
- Látka A se rozkládá dvěma bočnými reakcemi na produkt X a na produkt Y. Rychlostní konstanta rozkladu A na X je $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a rozkladu A na Y $2,16 \text{ min}^{-1}$. Vypočítejte složení po úplném rozkladu A. Složení udejte látkovými zlomky.

5 Chemické rovnováhy

5.1 Kinetický pohled na chemickou rovnováhu



Na začátku reakce jsou smíchány reaktanty. Rychlost reakce $v_1 > v_2$. Postupně klesá koncentrace reaktantů, a proto klesá reakční rychlost v_1 . Naopak roste koncentrace produktu, a tím stoupá rychlost protisměrné reakce (rozpadu jodovodíku). Nakonec dojde k ustavení dynamické rovnováhy mezi oběma ději, při které jsou rychlosti obou protisměrných reakcí totožné a koncentrace reaktantů a produktů se s časem nemění.

Vyjádříme-li rychlosti chemických reakcí pomocí rychlostních rovnic, platí:

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] \quad v_2 = k_2 [\text{HI}]^2$$

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Veličina K se nazývá **rovnovážná konstanta**. Obecně platí pro reakci



U takto, na základě reakční kinetiky odvozené rovnovážné konstanty, hovoříme o **Guldbergově-Waageově zákonu chemické rovnováhy**. Součin rovnovážných relativních látkových koncentrací produktů dělený součinem rovnovážných relativních látkových koncentrací reaktantů je za daných podmínek konstantní a rovná se rovnovážné konstantě dané chemické reakce.

Čím je rovnovážná konstanta větší, tím je rovnováha posunuta více na stranu produktů, doprava. V případě uvedené reakce platí:

- Je-li $K < 1$, převažují v reakční směsi reaktanty,
- je-li $K = 1$, je koncentrace reaktantů a produktů stejná,
- je-li $K > 1$, převažují v reakční směsi produkty.

Le Chatelierův princip

Porušením rovnováhy vnějším zásahem (akcí) se vyvolá děj (reakce) směřující ke zrušení tohoto vnějšího zásahu. Tato aplikace principu akce a reakce na chemickou rovnováhu se nazývá **Le Chatelierův princip**.

Vliv koncentrace

- Příklad: $\text{P} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{R}$ (vaření brodků se škem)
 Průběh reakce (vaření brodků se škem)
- Přidání výchozích látek posune reakci ve směru produktů.
 Množství zůstat...
- Odebrání produktů posune reakci ve směru produktů.
 → průběh reakce → hlad. → rovnovážný stav

Vliv teploty

- Snížení teploty posune reakci ve směru exotermického průběhu (podpoří se exotermická reakce).
 ze-li exotermická, teple se dýchá...
- Zvýšení teploty posune reakci ve směru endotermického průběhu (podpoří se endotermická reakce).
 hustota zmenšuje...

Tyto závěry nesmíme zaměňovat s vlivem teploty na reakční rychlost, protože s rostoucí teplotou reakční rychlost roste.

Vliv tlaku

Projevuje se jen u plynů, a to u těch reakcí, kde počet molekul plynných složek na levé a pravé straně rovnice je různý.

- Reakci $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ (na levé straně 4 molekuly, na pravé straně dvě molekuly plynů) podpoří zvýšení tlaku ve směru doprava.
- Reakci $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ (na levé straně jedna molekula, na pravé dvě molekuly plynů) podpoří ve směru doprava snížení tlaku.
- Reakci $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{NO}$ (na levé i pravé straně dvě molekuly plynů) změna tlaku neovlivní.

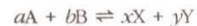
Vliv inertu

- Přidavek nereaktivní složky do směsi způsobí snížení parciálních tlaků nebo koncentrací složek. U plynů je podpořen stejný děj jako při snížení tlaku. U kapalných roztoků je obdobně podpořen děj směrem na tu stranu, kde je v rovnici chemické reakce větší počet molekul.

Katalyzátory hodnotu rovnovážné konstanty neovlivňují, pouze urychlují ustavení rovnovážného stavu.

5.2 Termodynamický pohled na chemickou rovnováhu

Budeme popisovat ustavení rovnováhy pro zvrtnou reakci:

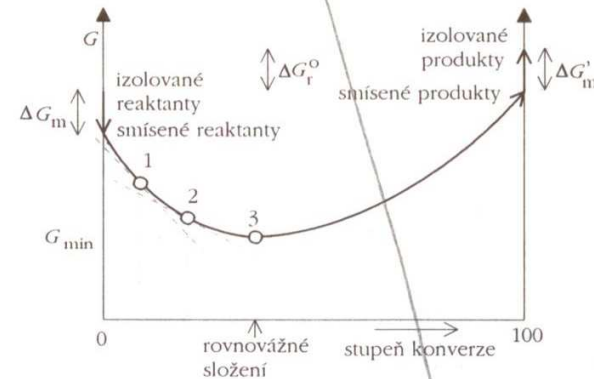


Nechť reakce probíhá za konstantní teploty a tlaku. Mezi soustavou a okolím se vyměňuje objemová práce nebo žádná. Za těchto podmínek vypovídá o směru děje a ustavení rovnováhy Gibbsova energie. Samovolný děj (reakce) probíhá ve

směru poklesu Gibbsovy energie. rovnováha nastane, jestliže změny Gibbsovy energie budou nulové.

Budeme-li mít před reakcí čisté izolované reaktanty, mají jistou hodnotu Gibbsovy energie. Jejich smísením dojde k poklesu Gibbsovy energie o hodnotu odpovídající mísení. Reaktanty spolu začnou reagovat. Reakce bude probíhat do ustavení chemické rovnováhy, kdy se systém dostane na minimální hodnotu Gibbsovy energie. Stejnou úvahu můžeme provést i ze směru produktů. Zakreslíme-li závislost Gibbsovy energie na stupni konverze (definice na str. 83) v dané reakci, získáme křivku, jejíž minimum odpovídá chemické rovnováze. Změna Gibbsovy energie ze stavu čistých reaktantů ve standardní stavu do stavu čistých produktů ve standardním stavu vztažená na rozsah reakce 1 mol se nazývá **standardní reakční Gibbsova energie**.

Sestrojíme-li v jednotlivých bodech závislosti tečny, jejich směrnice nám udají hodnotu ΔG . Povšimněme si vybraných okamžiků během reakce. V bodě 1 je tečna strmější než v bodě 2 a platí $-\Delta G_1 > -\Delta G_2$. Znamená to, že reakce probíhá v bodě 1 ochotněji než v bodě 2. V bodě 3 je směrnice tečny vodorovná a hodnota $-\Delta G_3 = 0$. To signalizuje dosažení chemické rovnováhy. Závěrem tohoto rozboru zavedme pojem **afinita chemické reakce**. Rozumíme jí tendenci reaktantů k reakci. Jako afinita chemické reakce se použije právě hodnota $-\Delta G$ určená směrnici tečny závislosti Gibbsovy energie na stupni konverze. Afinita závisí na stupni konverze reaktantů.



Obr. 51 Průběh Gibbsovy energie při zvrtné reakci

Podmínka rovnováhy $\Delta G = 0$ je splněna, jestliže je dosaženo minima součtu chemických potenciálů složek reakční směsi $G = \sum n_i \mu_i$. Reakce pak nemůže probíhat směrem k produktům ani k reaktantům. To znamená, že stechiometrický součet chemických potenciálů reaktantů se rovná stechiometrickému součtu chemických potenciálů produktů (kdyby byl jeden ze součtů nižší, reakce by probíhala na tuto stranu).

$$a\mu_A + b\mu_B = x\mu_X + y\mu_Y$$

Rovnovážná konstanta K_p je rovnovážná konstanta vyjádřená rovnovážnými parciálními tlaky plyných složek. Tuto konstantu odvodíme po dosazení za chemické potenciály do podmínky rovnováhy. Při tom budeme uvažovat, že reaktanty a produkty se chovají jako ideální plyny.

$$a\left(\mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0}\right) + b\left(\mu_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{p^0}\right) = x\left(\mu_X^0 + RT \ln \frac{p_X}{p^0}\right) + y\left(\mu_Y^0 + RT \ln \frac{p_Y}{p^0}\right)$$

$$-(x\mu_X^0 + y\mu_Y^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) = RT \ln \frac{\left(\frac{p_X}{p^0}\right)^x \left(\frac{p_Y}{p^0}\right)^y}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^b}$$

V závorce na levé straně je změna Gibbsovy energie ΔG_r^0 , kterou jsme již nazvali standardní reakční Gibbsova energie. Člen v přirozeném logaritmu je rovnovážná konstanta K_p . Rovnice se nazývá Gibbsova reakční izoterma.

$$-\Delta G_r^0 = RT \ln K_p \quad \text{Gibbsova reakční izoterma}$$

Hodnota K_p závisí na volbě standardních stavů obsažených v ΔG_r^0 . Tyto standardní stavy proto musí být při udání rovnovážné konstanty známy.

Výrazy pro rovnovážné konstanty

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_X}{p^0}\right)^x \left(\frac{p_Y}{p^0}\right)^y}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^0}\right)^b} = \frac{p_X^x \cdot p_Y^y}{p_A^a \cdot p_B^b} \left(\frac{1}{p^0}\right)^{x+y-a-b}$$

Hodnota $x+y-a-b$ se nazývá **molové číslo reakce** $\Sigma \nu_i$. Jde o součet stechiometrických koeficientů látek zahrnutých ve vyjádření rovnovážné konstanty. Konečný vztah pro K_p tedy zní:

$$K_p = \frac{p_X^x \cdot p_Y^y}{p_A^a \cdot p_B^b} \cdot \left(\frac{1}{p^0}\right)^{\Sigma \nu_i}$$

Již víme, že rovnovážná konstanta závisí na volbě standardního stavu. Standardní stav je stav čisté plyné složky při tlaku p^0 a teplotě soustavy T . Rovnovážná konstanta K_p proto závisí na teplotě soustavy a nezávisí na tlaku (standardní stav je definován pro teplotu soustavy T).

Vyskytují-li se v soustavě vedle plynů tuhé látky nebo kapaliny (heterogenní rovnováha), ve vyjádření rovnovážné konstanty je místo nich jednička. Např. pro rovnováhu rozkladu vápence $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ je rovnovážná konstanta:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}$$

Rovnovážná konstanta K_x je rovnovážná konstanta vyjádřená rovnovážnými látkovými zlomky složek:

$$K_x = \frac{x_X^x \cdot x_Y^y}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

Standardní stav je stav čisté složky ($x_i = 1$) při teplotě a tlaku soustavy. K_x proto závisí na teplotě a tlaku této soustavy.

Rovnovážná konstanta K_c je rovnovážná konstanta vyjádřená rovnovážnými látkovými koncentracemi složek:

$$K_c = \frac{c_X^x \cdot c_Y^y}{c_A^a \cdot c_B^b} \left(\frac{1}{c^0}\right)^{x+y-a-b}$$

Standardní stav je stav čisté složky o jednotkové látkové koncentraci při teplotě soustavy ($c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Tento stav je hypotetický a lze si jej představit tak, že z roztoku o koncentraci látky $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ "odebíráme" postupně molekuly rozpouštědla tak dlouho, až zůstane čistá složka. K_c závisí na teplotě. Výše uvedený vztah lze zapsat pomocí rovnovážných relativních látkových koncentrací, kde relativní látková koncentrace je fakticky číselná hodnota látkové koncentrace.

$$K_c = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b}$$

Rovnováhy v reálných soustavách lze popisovat výše uvedenými vztahy pouze přibližně. To je způsobeno zvláště mezimolekulovými interakcemi, které u reálných, na rozdíl od ideálně se chovajících látek, nemůžeme zanedbat. Čím jsou v reálných soustavách vyšší koncentrace složek, tím více se projevuje reálné chování a výsledky s použitím výše uvedených vztahů jsou tím více zkresleny. Z těchto důvodů je nutné zavést korekce, které tomuto nesouladu zabrání. Jestliže reálná látka i má látkový zlomek x_i (tlak p_i , látkovou koncentraci c_i), působením mezimolekulových interakcí se navenek chová jako by tyto hodnoty byly menší. To znamená, že se látka neprojevuje naplno tak, jak by mohla v případě ideálního chování, bez vlivu mezimolekulových interakcí. Proto bychom do vztahů výše uvedených měli dosazovat nižší, upravené hodnoty. Tyto hodnoty x_i , p_i a c_i korigované na reálné chování se nazývají **aktivity** a_i . Aktivitami vyjádřená rovnovážná konstanta se nazývá **termodynamická rovnovážná konstanta K_a** . Standardní stavy jsou u reálných soustav definovány složitěji.

$$K_a = \frac{a_X^x \cdot a_Y^y}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Rovnovážný stupeň konverze α je poměr množství reaktantu zreagovaného od začátku reakce do dosažení rovnováhy ($-\Delta n_A$) k výchozímu množství (n_{A0}). Vždy se vyjadřuje pro reaktant, který není v přebytku vůči stechiometrickému poměru (tzv. klíčová složka). Pro reakci směsi 2 molů jodu a 1 molu vodíku na jodovodík se proto počítá stupeň konverze pro vodík (stechiometrický poměr má

být 1:1). Rovnovážný stupeň konverze α je, na rozdíl od rozsahu reakce ξ , intenzivní veličinou.

$$\alpha = \frac{-\Delta n_A}{n_A} = \frac{n_A - (n_A)_r}{(n_A)_r}$$

- *Řešme příklad týkající se rovnováhy při syntéze jodovodíku: Jaký může být maximální výtěžek jodovodíku při teplotě 700°C, kdy $K_x = 54,9$? Na počátku byl smíchán 1 mol jodu a 1 mol vodíku.*

Pomocí stupně konverze α uděláme bilanci látek před začátkem reakce a za rovnováhy.

| látky | H ₂ | I ₂ | HI | celkem |
|-------------|----------------|----------------|------------|--------|
| n_0 [mol] | 1 | 1 | 0 | 2 |
| n_r [mol] | 1- α | 1- α | 2 α | 2 |

Dosadíme do výrazu pro rovnovážnou konstantu:

$$K_x = \frac{(2\alpha)^2}{\frac{1-\alpha}{2} \frac{1-\alpha}{2}} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 54,9$$

$$58,9\alpha^2 - 109,8\alpha + 54,9 = 0$$

α vypočteme řešením této kvadratické rovnice. Ze dvou řešení má smysl pouze výsledek v intervalu od 0 do 1 (0 až 100%). Toto kladné řešení získáme rychleji, odmocníme-li levou a pravou stranu rovnice:

$$\sqrt{\frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)^2}} = \sqrt{54,9}$$

$$\frac{2\alpha}{1-\alpha} = 7,41 \Rightarrow \alpha = 0,787$$

$$n(\text{HI}) = 2\alpha \text{ mol} = 1,57 \text{ mol}$$

Relativní výtěžek reakce (stupeň konverze) činí 78,7%. Bylo získáno 1,57 mol HI.

Vzájemné přepočty rovnovážných konstant

Přepočet mezi K_p a K_x

Pro přepočet využijeme vztahu mezi parciálním tlakem a látkovým zlomkem složky:

$$p_i = p \cdot x_i$$

$$K_p = \frac{p_X^x \cdot p_Y^y}{p_A^a \cdot p_B^b} \cdot \left(\frac{1}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i} = \frac{p^x x_X^x \cdot p^y x_Y^y}{p^a x_A^a \cdot p^b x_B^b} \cdot \left(\frac{1}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i} = \frac{x_X^x \cdot x_Y^y}{x_A^a \cdot x_B^b} \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i}$$

$$K_p = K_x \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i}$$

Přepočet mezi K_p a K_c

Využijeme stavové rovnice ideálního plynu, ze které vyjádříme látkovou koncentraci, abychom získali vztah mezi p_i a c_i :

$$p_i V = n_i RT \Rightarrow p_i = \frac{n_i}{V} RT$$

Látková koncentrace se běžně užívá s jednotkou mol.dm⁻³, zatímco ve stavové rovnici je objem v m³. Platí:

$$c_i = \frac{n_i}{V} 10^{-3}$$

Po dosazení do stavové rovnice dostaneme:

$$p_i = c_i RT \cdot 10^3$$

Tento výraz dosadíme do rovnice pro K_p a rozšíříme zlomek podílem c^0/c^0 :

$$K_p = \frac{p_X^x \cdot p_Y^y}{p_A^a \cdot p_B^b} \cdot \left(\frac{1}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i} = \frac{(c_X RT \cdot 10^3)^x (c_Y RT \cdot 10^3)^y c^0}{(c_A RT \cdot 10^3)^a (c_B RT \cdot 10^3)^b c^0} =$$

$$= \frac{c_X^x \cdot c_Y^y}{c_A^a \cdot c_B^b} \left(\frac{1}{c^0}\right)^{\sum \nu_i} \left(\frac{RTc^0 \cdot 10^3}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i}$$

$$K_p = K_c \left(\frac{RTc^0 \cdot 10^3}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i}$$

Přepočet mezi K_x a K_c

Rovnají-li se levé strany výše odvozených rovnic, musí se rovnat i pravé:

$$K_x \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i} = K_c \left(\frac{RTc^0 \cdot 10^3}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i}$$

$$K_x p^{\sum \nu_i} = K_c (RTc^0 \cdot 10^3)^{\sum \nu_i}$$

Z rovnice podle potřeby vyjádříme K_x nebo K_c .

Snadno lze najít spojující vztah pro všechna tři vyjádření rovnovážných konstant:

$$K_x p^{\sum \nu_i} = K_c (RTc^0 \cdot 10^3)^{\sum \nu_i} = K_p (p^\circ)^{\sum \nu_i}$$

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě

Dodáme-li rovnovážné soustavě teplo, brání se soustava vzrůstu teploty tak, že podpoří endotermický děj. Při chlazení se naopak soustava snaží vyprodukovat chybějící teplo exotermickým dějem. Změna rovnovážné konstanty K_p závisí na znaménku a velikosti standardní reakční entalpie. Přepočtení rovnovážné konstanty na jinou teplotu provedeme pomocí van't Hoffovy reakční izobary:

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$K_{p,1}$ rovnovážná konstanta při teplotě T_1

$K_{p,2}$ rovnovážná konstanta při teplotě T_2

Výpočet rovnovážné konstanty

Známe-li standardní reakční Gibbsovu energii, použijeme pro výpočet Gibbsovu reakční izotermu:

$$-\Delta G_r^\circ = RT \ln K_p$$

Hodnota standardní reakční Gibbsovy energie lze zjistit ze standardních slučovacích Gibbsových energií ΔG_f° . Standardní slučovací Gibbsova energie je rovna změně Gibbsovy energie při vzniku 1 molu sloučeniny ve standardním stavu z prvků ve standardním stavu. Tyto hodnoty jsou tabelovány. Na základě stejné úvahy jako při výpočtu reakční entalpie ze slučovacích entalpií se rovná standardní reakční Gibbsova energie stechiometrickému součtu standardních slučovacích Gibbsových energií produktů zmenšených o stechiometrický součet standardních slučovacích Gibbsových energií reaktantů. Víme-li, že stechiometrické koeficienty reaktantů dosazujeme jako záporné, platí vztah:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \nu_i (\Delta G_f^\circ)_i$$

Standardní reakční Gibbsova energie lze spočítat také na základě vztahu $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ze standardní reakční entalpie, teploty a standardní reakční entropie ΔS_r° :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

Zatímco hodnoty standardní reakční entalpie již umíme určit několika způsoby, hodnoty ΔS_r° vypočítáme jako rozdíl standardních molárních entropií produktů a reaktantů:

$$\Delta S_r^\circ = \sum \nu_i S_i^\circ$$

Běžný je výpočet rovnovážných konstant ze složení reakční směsi. Známe-li výchozí složení, rovnovážné složení vyjádříme s využitím rovnovážného stupně konverze nebo rozsahu reakce. Neméně důležité je umět ze známé rovnovážné konstanty a známých výchozích koncentrací reaktantů spočítat rovnovážné složení směsi a jeho změny při změnách vnějších podmínek.

Řešené příklady

- Vypočítejte rovnovážnou konstantu syntézy amoniaku z prvků při teplotě 25°C.

Reakce probíhá podle rovnice: $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$

$$\Delta G_r^\circ = 2\Delta G_f^\circ(NH_3) - \Delta G_f^\circ(N_2) - 3\Delta G_f^\circ(H_2)$$

$$\Delta G_r^\circ = 2 \cdot (-16,45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -32,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} = e^{\left(\frac{-32900 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot 298,15 \text{ K}}\right)} = 5,8 \cdot 10^5$$

- Jak se změní vypočtená rovnovážná konstanta při zvýšení teploty na 600 K? Výpočet provedeme aplikací van't Hoffovy reakční izobary. Potřebné reakční teplo získáme výpočtem ze slučovacích entalpií.

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K_{p,2} = \ln K_{p,1} - \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) =$$

$$= \ln 5,8 \cdot 10^5 - \frac{-92220 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{498 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = -1,68$$

$$K_{p,2} = 0,19$$

Zjistili jsme velký pokles rovnovážné konstanty, což je ve shodě s Le Chatelierovým principem. Projevilo se zvýšení teploty, které exotermickou reakci nepodporuje.

- Jak se projeví na rovnováze uvedené syntézy amoniaku zvýšení tlaku na desetinásobek?

Vzhledem k tomu, že rovnovážná konstanta K_p nezávisí na tlaku, můžeme zjistit změnu rovnovážné konstanty K_x :

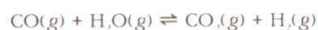
$$K_p = K_x \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \Rightarrow K_x = K_p \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^{\sum \nu_i}$$

Vyjádříme si K_x při 10-násobném a při původním tlaku pomocí K_p a vztahu při obou tlacích dáme do poměru:

$$K_{x,2} = K_{x,1} \frac{K_p \cdot \left(\frac{p^\circ}{10p} \right)^{-2}}{K_p \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^{-2}} = K_{x,1} 10^2 = 100K_{x,1}$$

Rovnovážná konstanta K_x vzroste 100x. To značí posun rovnováhy doprava ve shodě s očekáváním podle Le Chatelierova principu, neboť reakci klesá látkové zastoupení plynných component.

- Vypočítejte složení rovnovážné směsi, která vznikne reakcí oxidu uhelnatého a vody při teplotě 1000 K. Východní směs obsahovala po 1 molu reaktantů. Tlak je normální. $K_p = 1,39$.



Provedeme látkovou bilanci na počátku děje a za rovnováhy pomocí stupně konverze, abychom mohli určit látkové zlomky složek:

| | CO | H ₂ O | CO ₂ | H ₂ | Celkem |
|-------------|-------------|------------------|-----------------|----------------|--------|
| n_i [mol] | 1 | 1 | 0 | 0 | 2 |
| n_i [mol] | 1- α | 1- α | α | α | 2 |

$$x(\text{CO}) = x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_i(\text{CO})}{\sum n_{r,i}} = \frac{1-\alpha}{2}$$

$$x(\text{CO}_2) = x(\text{H}_2) = \frac{n_i(\text{CO}_2)}{\sum n_{r,i}} = \frac{\alpha}{2}$$

Stupeň konverze určíme z výrazu pro rovnovážnou konstantu.

Při normálním tlaku je $K_x = K_p$.

$$K_x = \frac{x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2)}{x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\alpha}{2}}{\frac{1-\alpha}{2} \cdot \frac{1-\alpha}{2}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 1,39 \Rightarrow \alpha = 0,541$$

$$x(\text{CO}) = x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1-0,541}{2} = 0,23$$

$$x(\text{CO}_2) = x(\text{H}_2) = \frac{0,541}{2} = 0,27$$

- Jak se změní rovnovážné složení z předchozího příkladu, když na počátku je trojnásobný přebytek vodní páry?

Vypočet se liší látkovou bilancí:

| | CO | H ₂ O | CO ₂ | H ₂ | Celkem |
|-------------|-------------|------------------|-----------------|----------------|--------|
| n_i [mol] | 1 | 3 | 0 | 0 | 4 |
| n_i [mol] | 1- α | 3- α | α | α | 4 |

$$x(\text{CO}) = \frac{n_i(\text{CO})}{\sum n_{r,i}} = \frac{1-\alpha}{4}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_i(\text{H}_2\text{O})}{\sum n_{r,i}} = \frac{3-\alpha}{4}$$

$$x(\text{CO}_2) = x(\text{H}_2) = \frac{n_i(\text{CO}_2)}{\sum n_{r,i}} = \frac{\alpha}{4}$$

$$K_x = \frac{x(\text{CO}_2) \cdot x(\text{H}_2)}{x(\text{CO}) \cdot x(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{\alpha}{4} \cdot \frac{\alpha}{4}}{\frac{1-\alpha}{4} \cdot \frac{3-\alpha}{4}} = \frac{\alpha^2}{3-4\alpha+\alpha^2} = 1,39 \Rightarrow \alpha = 0,795$$

$$x(\text{CO}) = \frac{1-0,795}{4} = 0,05$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3-0,795}{4} = 0,55$$

$$x(\text{CO}_2) = x(\text{H}_2) = \frac{0,795}{4} = 0,20$$

Uvedený příklad ukazuje zvýšení stupně konverze přidávkou přebytku jednoho z reaktantů. Opět tím prokazujeme platnost Le Chatelierova principu.

Cvičení

- Dehydrogenace butanu jodem $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8 + 2 \text{HI}$ vede při teplotě 250°C k těmto hodnotám rovnovážných parciálních tlaků složek (kPa): $p(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 25,85$, $p(\text{I}_2) = 0,432$, $p(\text{C}_4\text{H}_8) = 0,847$, $p(\text{HI}) = 1,69$. Celková hodnota tlaku v reaktorů je 30 kPa. Určete hodnoty K_p , K_x a K_c .
- V reakci $\text{C}_2\text{H}_6(g) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g)$ bylo dosaženo rovnovážného stupně konverze $\alpha=0,485$ při teplotě 1000 K a normálním tlaku. Vypočítejte rovnovážnou konstantu K_p .
- Uzavřený reaktor je naplněn 0,6 mol $\text{H}_2(g)$, 0,8 mol $\text{I}_2(g)$ a 0,4 mol $\text{HI}(g)$ při tlaku 100 kPa. Vypočítejte rovnovážná látková množství složek, když pro reakci ve směru syntézy jodovodíku z prvků je $K_p=870$.
- Určete rovnovážnou konstantu K_p reakce $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(g)$ při teplotě 600 K z termodynamických dat.
- Rovnovážený stupeň konverze při reakci $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO} + \text{O}_2$ při teplotě 800 K a tlaku 101,325 kPa je 0,739. a) Určete rovnovážné konstanty K_p a K_x za uvedených podmínek. b) Určete rovnovážné konstanty K_p a K_x při dvojnásobném tlaku.
- a) Jakou hodnotu má rovnovážná konstanta K_c esterifikace octové kyseliny ethanolem při teplotě 100°C, jestliže bylo smícháno ekvimolární množství reaktantů a po ustavení rovnováhy byl zjištěn úbytek 66,67% octové kyseliny? b) Určete procentuální úbytek octové kyseliny, vstoupí-li do reakce dvojnásobné množství ethanolu.
- V reakční soustavě se ustavila rovnováha $\text{CO}_2(g) + \text{C}(s) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(g)$ při tlaku 50 kPa a teplotě 1050 K. Rovnovážený parciální tlak oxidu uhelnatého činil 45,84 kPa. Určete K_p .
- Při teplotě 1000 K je pro reakci $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ hodnota rovnovážné konstanty 1,39. Jak se změní její hodnota při snížení teploty o 100°C?

6 Fázové rovnováhy

6.1 Gibbsův zákon fází

Fázi jsme definovali v kapitole 3.1 jako homogenní část heterogenní soustavy oddělenou od ostatních fází ostrým fázovým rozhraním. Uvnitř fáze jsou vlastnosti ve všech místech stejné nebo se mění bod od bodu spojitě. Na fázovém rozhraní se mění vlastnosti skokem.

Příklady heterogenních soustav:

- voda, led,
- voda, benzín,
- nasycený roztok $KCl(aq)$ a $KCl(s)$.

Počet fází v soustavě udáváme symbolem f .

- V určité soustavě může být jen jediná plynná fáze.
- Dvě krystalické modifikace téže látky vedle sebe tvoří dvě fáze.
- Kondenzované soustavy jsou ty, které neobsahují plynnou fázi.

Počet složek v soustavě značíme s . Složka je přítomná chemická látka. Podle dohody budeme započítávat pouze nezávislé složky. V dané fázi mohou totiž být koncentrace složek na sobě závislé:

- Směs plynného jodovodíku, jodu a vodíku v rovnováze, která vznikla smícháním různých množství jodu, vodíku a jodovodíku, obsahuje dvě složky. Koncentraci třetí složky určuje rovnovážná konstanta.
- Vodný roztok octové kyseliny obsahuje dvě složky, i když se octová kyselina částečně disocijuje. Koncentrace disociací vzniklých octanových aniontů a vodíkových kationtů jsou však určeny disociační konstantou z koncentrace octové kyseliny.

Vždy započítáváme nejvýše takový počet složek, který jednoznačně postačuje k popisu všech fází heterogenní soustavy.

Nejjednodušší heterogenní soustava obsahuje $s = 1$ složku a $f = 2$ fáze (voda v kapalině a páře). Nechť je konstantní teplota a tlak. Fázová rovnováha nastane, když soustava dosáhne minimální Gibbsovy energie. Tehdy bude mít složka s v obou fázích I a II shodný chemický potenciál.

$$\Delta G = 0 \quad \mu_s^I = \mu_s^{II}$$

Obsahuje-li soustava s složek a f fází, je dosaženo minimální Gibbsovy energie tehdy, když má každá složka ve všech fázích stejnou hodnotu svého chemického potenciálu. Kdyby tomu tak nebylo, složka by přecházela do fáze, ve které je její chemický potenciál nižší. Obecná podmínka fázové rovnováhy proto může být zapsána sérií rovnic, které výše uvedené tvrzení o chemických potenciálech převedou do matematické podoby. Sečteme-li rovníčka, napočítáme $s(f-1)$ rovnic.

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^f \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^f \\ \mu_3^I &= \mu_3^{II} = \mu_3^{III} = \dots = \mu_3^f \\ &\dots = \dots = \dots = \dots = \dots \\ \mu_s^I &= \mu_s^{II} = \mu_s^{III} = \dots = \mu_s^f \end{aligned}$$

Gibbsův zákon fází řeší vztah mezi počtem složek s , počtem fází f a počtem stupňů volnosti v při dosažení fázové rovnováhy. Počet stupňů volnosti je počet intenzivních stavových veličin, které musíme zadat, aby soustava byla úplně a dokonale popsána (nevyplývají přímo z popisu rovnováhy). Které intenzivní veličiny jsou pro popis soustavy nutné? Především teplota a tlak. Kromě těchto dvou veličin jsou to koncentrace složek v jednotlivých fázích. V dané fázi postačuje znalost $s-1$ koncentrací. Pro poslední složku ji není třeba znát, protože z ostatních koncentrací vyplývá (např. v tříložkové směsi plynů stačí znát látkové zlomky dvou plynů, látkový zlomek třetího dopočteme do jedné). Celkem jde o $2+f(s-1)$ intenzivních veličin. Z podmínky rovnováhy řešením rovnice určíme $s(f-1)$ veličin. Kolik jich zbývá zadat udává počet stupňů volnosti.

$$v = 2 + f(s-1) - s(f-1) = 2 - f + s$$

$$v + f = s + 2$$

Gibbsův zákon fází

- Určete počet stupňů volnosti pro soustavu, kde je v rovnováže
 - a) led, kapalná voda a vodní pára,
 - b) směs benzenu a toluenu s jejich parami,
 - c) nasycený vodný roztok $NaCl$, tuhý nerozpustitelný $NaCl$ a vodní pára.

a) $s = 1, f = 3, v = s + 2 - f = 0$ stupňů volnosti

Soustava je zcela určena. Rovnováhou je dána teplota i tlak. Při jiné hodnotě těchto veličin tato rovnováha nastat nemůže.

b) $s = 2, f = 2, v = 2 + 2 - 2 = 2$ stupně volnosti

Rovnováhu popisují veličiny teplota, tlak, koncentrace např. benzenu v kapalině a koncentrace např. benzenu v páře. Určíme-li libovolnou dvojici z těchto veličin, zbývající dvě jsou určeny rovnováhou a pro soustavu nabývají jen soustavou daných hodnot.

c) $s = 2, f = 3, v = 2 + 3 - 2 = 1$ stupeň volnosti

Soustava je určena zadáním jediné veličiny, např. teploty. Teplotou je totiž dána rozpustnost $NaCl$ ve vodě a jeho koncentrace i tlak nasycené vodní páry. Disociované ionty sodné a chloridové za samostatné složky nepočítáme. Jejich obsah je totiž jednoznačně dán koncentrací $NaCl$. U slabých elektrolytů je obsah iontů určen disociační konstantou a ionty se rovněž za samostatné složky nepočítají.

6.2 Jednosložkové soustavy

V soustavě obsahující jednu složku může být buď jediná fáze (tuhá, kapalná nebo plynná), dvě fáze v rovnováze (tuhá fáze - kapalina, tuhá fáze - plyn, kapalina - plyn, v některých případech 2 krystalické modifikace, tedy 2 tuhé fáze) nebo 3

fáze v rovnováze. Podle Gibbsova zákona fází pro tyto případy určíme počet stupňů volnosti:

$$\nu = s + 2 - f, \text{ odtud:}$$

$$f = 1 \Rightarrow \nu = 2$$

$$f = 2 \Rightarrow \nu = 1$$

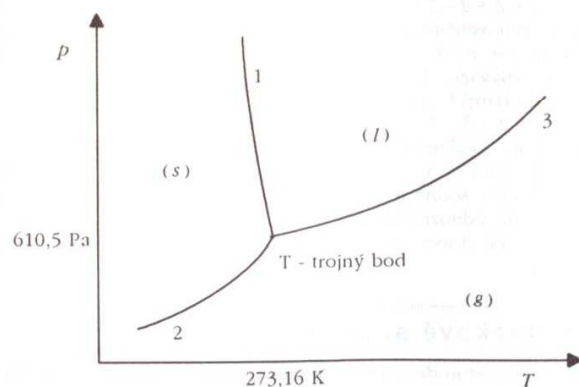
$$f = 3 \Rightarrow \nu = 0$$

Nejvyšší počet stupňů volnosti $\nu = 2$. Znamená to, že pro $f = 1$ musíme určit teplotu i tlak, aby soustava byla úplně popsána. Jinak řečeno, veličiny tlak a teplota na sobě nezávisí a mohou se měnit do jisté míry jedna nebo druhá, aniž to způsobí změnu počtu fází. Pro $f = 2$ vychází jeden stupeň volnosti. To znamená, že stačí určit jenom teplotu (tlak) a druhá veličina z toho vyplývá. Rovnice, která tyto veličiny váže a umožňuje vypočítat z jedné druhou, se nazývá **Clapeyronova rovnice**. Pro $f = 3$ má soustava nula stupňů volnosti. Rovnováhou tří fází je dána jediná teplota a jediný tlak. Kdybychom změnili jedinou z těchto veličin, ihned se změnil počet fází.

Znáznorníme tyto závěry graficky závislosti p na T pro vodu. Soustavu s jedinou fází musí v tomto grafu ve shodě s předchozími závěry znázorňovat jeden z bodů v ploše, soustavu se dvěma fázemi v rovnováze jeden z bodů na křivce závislosti p na T a soustavu se třemi fázemi v rovnováze jediný bod grafu, který se nazývá **trojný bod**. Pro trojný bod je charakteristická teplota a tlak trojného bodu. Hodnoty těchto konstant pro vodu jsou uvedeny v grafu.

Křivky v grafu se nazývají:

- 1 - křivka koexistence (s) a (l) - křivka tání,
- 2 - křivka koexistence (s) a (g) - křivka sublimační,
- 3 - křivka koexistence (l) a (g) - křivka vypařování.



Obr.52 Fázový diagram vody

Křivky, jejichž body znázorňují soustavy s rovnováhou mezi dvěma fázemi, mají své vyjádření v již zmíněné Clapeyronově rovnici. Tato rovnice je odvozena z rovnosti chemických potenciálů složek v jedné a druhé fázi.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{skup}}}{T \Delta V_m} \quad \text{Clapeyronova rovnice}$$

T teplota skupenské přeměny

ΔH_{skup} molární skupenská entalpie

ΔV_m změna molárního objemu při teplotě skupenské přeměny

Na levé straně je derivace tlaku podle teploty, která nám svou velikostí a znaménkem udává **směrnici tečen v bodech křivek**. U vody se projevuje zajímavý úkaz. Molární objem ledu je větší než molární objem kapalné vody (led plave na vodě). ΔV_m je proto záporné číslo (uvažujeme-li změnu ve směru tání). Skupenská entalpie tání je samozřejmě kladná. Pravá strana Clapeyronovy rovnice tak dává záporný výsledek. Z tohoto důvodu mají směrnice tečen křivky koexistence led - kapalina záporné hodnoty. To je v souladu s fázovým diagramem. U většiny jiných látek je tomu naopak a směrnice bývají kladné.

Pro rovnováhy mezi kapalinou a párou nebo tuhou fází a párou lze zanedbat molární objem kondenzované fáze proti molárnímu objemu páry:

$$\Delta V_m = V_m^{(g)} - V_m^{(l)} \text{ (nebo } V_m^{(s)}) \approx V_m^{(g)}$$

Ze stavové rovnice ideálního plynu je $V_m = \frac{RT}{p}$.

Dosadíme do Clapeyronovy rovnice (uvažujeme vypařování) a dostaneme **Clausiovy-Clapeyronovy rovnici**:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{vyp}} dT}{RT^2}$$

Takto upravenou rovnici integrujeme ze stavu 1 do stavu 2:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{RT^2} dT$$

$$[\ln p]_{p_1}^{p_2} = \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Integrovaný tvar Clausiovy-Clapeyronovy rovnice

Máme-li popsáný rovnovážný stav 1 tlakem a teplotou, můžeme z něj vypočítat rovnovážný tlak při jiné teplotě (resp. rovnovážnou teplotu při jiném tlaku). Známe-li normální teplotu varu, pak s touto rovnicí vypočítáme teplotu varu při

jiném tlaku než normálním. Pokud bychom místo určitého integrálu použili integrál neurčitý, došli bychom k **Augustově rovnici** (kapitola 2.3).

- Určete teplotu varu vody při tlaku 150 kPa. $\Delta H_{\text{vyp}} = 40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \Rightarrow \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_{\text{vyp}}} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$T_2 = \left(\frac{1}{373,15 \text{ K}} - \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{40660 \text{ J mol}^{-1}} \ln \frac{150 \text{ kPa}}{101,3 \text{ kPa}} \right)^{-1} = 384,7 \text{ K} = 111,5^\circ\text{C}$$

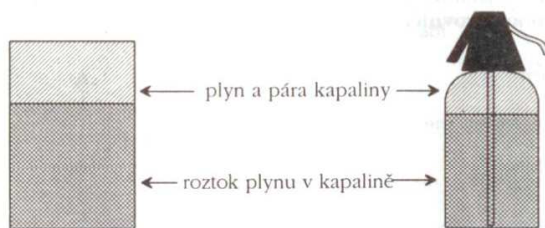
že u vody velké výřa.

Cvičení

- Určete, při kterém tlaku nastane u vody rovnováha mezi kapalinou a párou, je-li teplota 93°C . $\Delta H_{\text{vyp}} = 40,66 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- Určete směrnici $p - T$ závislosti křivky koexistence tuhá fáze - kapalina pro benzen při teplotě tání $5,5^\circ\text{C}$ (101,3 kPa). $\Delta H_{\text{tání}} = 10,59 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hustota kapalného benzenu je $0,879 \text{ g cm}^{-3}$, tuhého benzenu $0,891 \text{ g cm}^{-3}$. Odhadněte teplotu tání při tlaku 100 MPa.
- Tlak par dichlormethanu při $24,1^\circ\text{C}$ je 53,3 kPa. Molární výparná entalpie je $28,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Při které teplotě bude tlak par 66,7 kPa?

6.3 Dvousložkové soustavy

Soustava kapalina - plyn



Obr.53 Soustava kapalina - plyn

Soustava obsahuje dvě fáze a dvě složky. Podle Gibbsova zákona fází $v+f = s+2$, proto počet stupňů volnosti $v = 2$.

Budeme-li udržovat konstantní teplotu, zbude jeden stupeň volnosti. To znamená, že určitým tlakem plynu je určena jeho koncentrace v kapalném roztoku. Se změnou tlaku plynu se musí měnit i jeho koncentrace v roztoku. Skutečně, molární zlomek rozpuštěného plynu je přímo úměrný jeho parciálnímu tlaku. To je

Henryho zákon, který vyjadřuje vztah:

$$x_i = \frac{1}{H_i} p_i$$

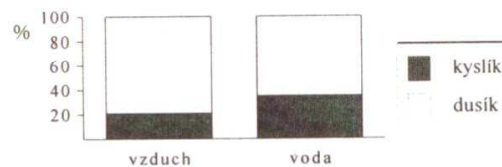
p_i parciální tlak plynu i nad kapalinou (Pa)

x_i molární zlomek plynu i v kapalině

H_i Henryho konstanta pro daný plyn, kapalinu a teplotu (Pa)

Čím má plyn Henryho konstantu větší, tím je jeho rozpustnost v kapalině podle Henryho zákona nižší.

Zákon se uplatňuje i pro směsi plynů. Vzhledem k odlišnosti jejich Henryho konstant je relativní zastoupení rozpuštěných složek směsi v kapalně fázi jiné než ve fázi plyné (využití při separaci složek v plynové chromatografii).



Obr.54 Relativní zastoupení kyslíku a dusíku ve vzduchu a vodném roztoku při 25°C

Změní-li se teplota v uvedené soustavě, změní se i rozpustnost plynů. Je známo, že plyny z kapaliny můžeme vypudit zvýšením teploty. Znamená to, že s rostoucí teplotou rozpustnost plynu v kapalině klesá. Při použití Henryho zákona proto zjišťujeme, že s rostoucí teplotou Henryho konstanta roste.

- S využitím Henryho zákona vypočítejte rozpustnost vzdušného kyslíku ve vodě při normálním tlaku a 25°C . Henryho konstanta kyslíku je $4,44 \cdot 10^9 \text{ Pa}$.

Vzduch obsahuje 21% kyslíku, proto je jeho tlak dán 21% celkového tlaku, který je podle zadání 101325 Pa:

$$p(\text{O}_2) = 101325 \text{ Pa} \cdot 0,21 = 2,13 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Podle Henryho zákona:

$$x(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{H(\text{O}_2)} = \frac{2,13 \cdot 10^4 \text{ Pa}}{4,44 \cdot 10^9 \text{ Pa}} = 4,80 \cdot 10^{-6}$$

Z látkového zlomku je nutno vyjádřit látkové množství kyslíku rozpuštěného v 1 l vody a to podle stavové rovnice přepočítat na objem:

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{O}_2) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

$$n(\text{O}_2) \ll n(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow n(\text{O}_2) + n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})$$

$$n(\text{O}_2) = x(\text{O}_2) \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 4,80 \cdot 10^{-6} \cdot 55,56 \text{ mol} = 2,67 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$pV(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)RT \Rightarrow V(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)RT}{p} = \frac{2,67 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 6,5 \text{ ml}$$

V jednom litru vody se při teplotě 25°C a za normálního tlaku vzduchu rozpustí 6,5 ml kyslíku.

Cvičení

- Podnik vyrábějící sodovou vodu sytí vodu oxidem uhličitým pod tlakem 0,5 MPa při teplotě 25°C. Určete jeho látkovou koncentraci, je-li Henryho konstanta CO₂ 167 MPa.
- Jaký látkový zlomek měl plyný vodík ve směsi plynů, která působila na vodní hladinu tlakem 80 kPa, když se v jednom kg vody rozpustilo při teplotě 25°C po přepočtu na normální podmínky 5 ml vodíku? Henryho konstanta vodíku je 7,12 GPa.

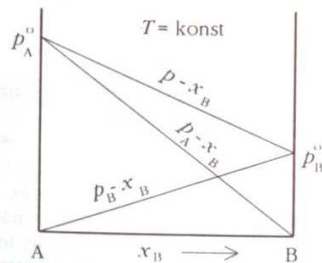
Dvě neomezeně mísitelné kapaliny

Jsou-li v soustavě dvě neomezeně mísitelné kapaliny, pak pro dvě složky, pokud tvoří jedinou fázi, vycházejí 3 stupně volnosti. Pro vzájemnou závislost odpovídajících si veličin bychom museli sestavit prostorový diagram. Proto raději volíme konstantní teplotu a izotermický fázový diagram, nebo konstantní tlak a izobarický fázový diagram. Pro rovnováhu mezi dvěma fázemi (kapalina a pára) vyjde po odečtu konstantní zvolené veličiny jeden stupeň volnosti, kdy tlak (teplota) určuje složení kapaliny i páry.

Tlak nasycených par nad kapalinou závisí na složení kapaliny. Je-li v kapalině čistá složka A (látkový zlomek 1), je nad kapalinou tlak nasycených par p_A^0 . Buď-li v kapalině menší podíl složky A (látkový zlomek x_A), úměrně nižší bude parciální tlak její nasycené páry p_A . Obdobná úvaha platí i pro druhou složku B. To je obsahem formulace **Raoultova zákona**, podle kterého je parciální tlak nasycených par dané složky přímo úměrný jejímu látkovému zlomku v roztoku.

$$p_A = p_A^0 x_A \quad p_B = p_B^0 x_B$$

Raoultův zákon



Obr.55 Závislost tlaku nasycených par na složení kapaliny

Zvolíme-li si dvě kapaliny A a B a při konstantní teplotě počítáme tlak jejich par v rovnováze, podle Daltonova zákona platí:

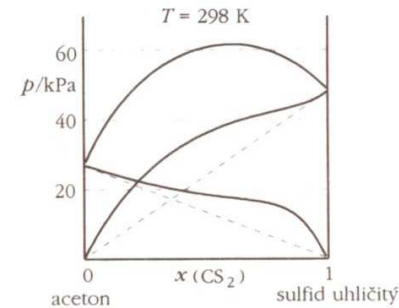
$$p = p_A + p_B$$

Daltonův zákon

Po dosažení z Raoultova zákona s využitím toho, že součet látkových zlomků složek ve směsi je 1, odvodíme vztah pro závislost celkového tlaku par na složení kapaliny vyjádřené látkovým zlomkem vybrané složky:

$$p = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B = p_A^0 (1 - x_B) + p_B^0 x_B = (p_B^0 - p_A^0) x_B + p_A^0$$

Vidíme, že rovnice závislosti tlaku par p na složení kapalné fáze x_B je vyjádřením lineárního vztahu mezi těmito veličinami (obr. 55). Takto ideálně se chová např. směs benzenu a toluenu, strukturou velmi blízkých látek. Naopak, směsi odlišných reálných kapalin mají závislost tlaku par na složení kapalné fáze nelineární a nastávají odchylky od Raoultova zákona.



Obr.56 Závislost tlaku nasycených par na složení kapaliny směsi aceton - sulfid uhličitý

U ideálně se chovajících směsí potřebné hodnoty tlaku nasycených par při dané teplotě spočítáme pro jednu a druhou kapalinu podle Antoineovy (případně Augustovy nebo Clausiovy-Clapeyronovy) rovnice:

$$p^0 = 10^{A - \frac{B}{C + T}}$$

Volíme si různé látkové zlomky x_B a pro ně z nahoře odvozené rovnice počítáme hodnotu celkového tlaku p .

Látkový zlomek složky B v páře vypočteme podle vztahu:

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^0 x_B}{p}$$

Látkový zlomek složky A vyjde odečtením tohoto údaje od jedné.

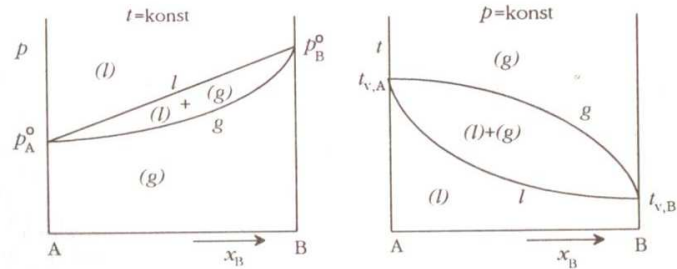
Porovnáme-li x_B a y_B , při každé hodnotě tlaku zjistíme v páře větší obsah těkavější složky než v kapalině. Proto jednotlivé body závislosti $p - y$ leží vůči bodům $p - x$ vždy na straně vyšší koncentrace těkavější složky (fázový diagram obr. 57).

V izotermickém fázovém diagramu odpovídají body pod přímkou g nízkým tlakům a popisují plynné soustavy. Body nad křivkou l přísluší kapalným soustavám a oblast mezi křivkami je množinou bodů popisujících rovnováhu mezi kapalinou a párou.

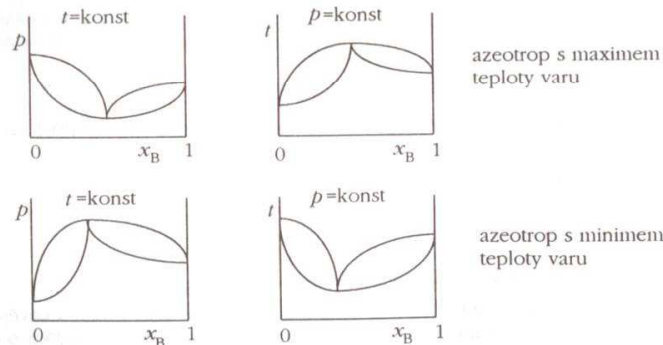
V izobarickém fázovém diagramu musí být naopak oblast páry v horní části (vysoké teploty), kapaliny v dolní části a oblast rovnováhy mezi kapalinou a párou uprostřed mezi křivkou l (křivka teplot varu, varná křivka) a křivkou g (křivka rosných teplot, kondenzační křivka).

Ve skutečnosti nastávají často odchylky od ideálního chování, a Raoultův zákon neplatí. Na fázových diagramech pak bývají maxima nebo minima, ve kterých se křivky l a g setkávají v jediném bodě. Tento bod se nazývá **azeotropický**. Složení kapaliny a páry je v tomto bodě stejné.

Na následujících obrázcích jsou odpovídající si dvojice izotermického a izobarického fázového diagramu pro různé případy chování reálných soustav:



Obr. 57 Soustavy, které splňují Raoultův zákon



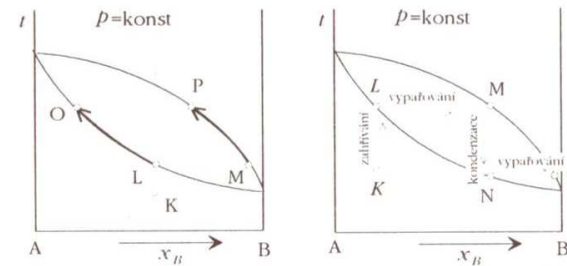
Obr. 58 Soustavy, které nespĺňují Raoultův zákon a tvoří azeotropické směsi

Příklady azeotropických směsí ($p = 101325 \text{ Pa}$):

| Typ azeotropu | Složka A | Složka B | Lát. procento A | $t_{\text{ame}}/^\circ\text{C}$ |
|-----------------|-------------------|----------|-----------------|---------------------------------|
| S minimum t_v | ethanol | voda | 95,57 | 78,15 |
| S minimum t_v | ethylacetát | voda | 93,9 | 70,4 |
| S maximum t_v | kyselina dusičná | voda | 68 | 120,5 |
| S maximum t_v | mravenčí kyselina | voda | 77,9 | 107,1 |

Destilace *→ oblast*
→ technologie

Při běžné destilaci separujeme dokonale mísitelné kapaliny. Při **prosté destilaci** odvádíme páru, která je bohatší na těkavější složku. Tím se postupně o tuto složku ochuzuje kapalná fáze a v ní roste koncentrace méně těkavé složky. Při **frakční destilaci** jímáme do předloh postupně frakce podle měřených teplot varu směsi. Teplotu pro destilaci snížíme při **destilaci za sníženého tlaku**.



Obr. 59 Princip destilace a rektifikace

Na fázovém diagramu vlevo vidíme situaci, která nastává při destilaci kapaliny. Směs popsanou bodem K zahříváme k varu (L). Odvedeme páru (M), která obsahuje více těkavější složky B . Kapalná směs ochuzovaná odběrem páry o složku B postupně mění složení k bodu O a odváděná pára k bodu P . Teplota varu roste.

Provádíme-li **rektifikaci**, ustavuje se rovnováha mezi kapalinou a párou mnohonásobně v rektifikační koloně. Představu si uděláme podle fázového diagramu vpravo. Směs kapalin popsanou bodem K zahřejeme k varu (bod L). Vytvoří se pára (M). Tato pára v koloně kondenzuje v kapalinu (N), která se opět vypaří (O). Opakuje-li se ustavení rovnováhy mezi kapalinou a párou mnohokrát, dostaneme jako destilát čistou těkavější složku.

Rektifikujeme-li směs tvořící azeotrop s minimem teploty varu, je azeotropická směs nejtěkavější, a odchází jako destilát. V destilační baňce se koncentruje složka, která je proti azeotropickému složení ve směsi v přebytku. Rektifikujeme-li směs, která tvoří azeotrop s maximem teploty varu, odchází jako destilát složka, která je ve směsi v přebytku vůči azeotropickému složení. V destilační baňce se koncentruje azeotrop.

Počet ustavených rovnováh rozhoduje o účinnosti rektifikace a nazývá se počet teoretických pater.

Cvičení

- 1 Sestrojte závislosti tlaku nasycených par na složení kapaliny pro směs acetonu (A) a chloroformu (B) ($t = 35^\circ\text{C}$).

| | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| x_B | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1 |
| p_B/kPa | 0 | 4,7 | 10,9 | 18,9 | 29,2 | 39,1 |
| p_A/kPa | 46,3 | 36,0 | 24,7 | 13,6 | 4,9 | 0 |

Diskutujte odchylky od Raoultova zákona. Určete celkový tlak ekvimolární směsi z grafu a porovnejte jej s hodnotou vypočtenou z Raoultova zákona. O kolik % se liší reálný roztok od ideálního?

- 2 Byly získány experimentální údaje pro fázový diagram směsi oktanu (O) a toluenu (T) při normálním tlaku. Teplota varu toluenu je $110,6^\circ\text{C}$ a oktanu $125,6^\circ\text{C}$.

| | | | | | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t/^\circ\text{C}$ | 110,9 | 112,0 | 114,0 | 115,8 | 117,3 | 119,0 | 120,0 | 123,0 |
| x_T | 0,908 | 0,795 | 0,615 | 0,527 | 0,408 | 0,300 | 0,203 | 0,097 |
| y_T | 0,923 | 0,836 | 0,698 | 0,624 | 0,527 | 0,410 | 0,297 | 0,164 |

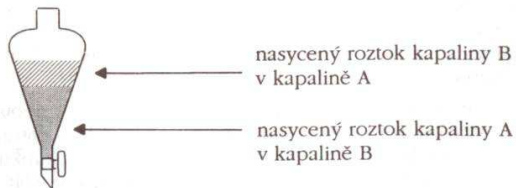
- a) Jaké složení má pára, jestliže kapalina má $x_T = 0,25$?
b) Jaké složení má pára, jestliže kapalina má $x_O = 0,25$?

- 3 Vypočítejte a sestrojte izotermický fázový diagram ideálně se chovající směsi hexanu a heptanu při teplotě 82°C . Krajní body závislosti p - y určete z Antoineovy rovnice.

Omezeně mísitelné kapaliny

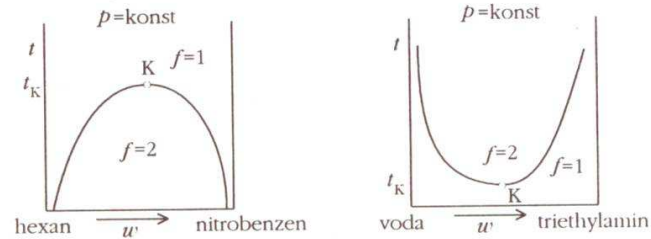
Mísíme-li spolu vodu a anilín, zprvu se jedna kapalina v druhé rozpouští. Když se vytvoří nasycený roztok, začnou se vedle sebe objevovat dvě kapalně fáze: nasycený roztok vody v anilínu a nasycený roztok anilínu ve vodě.

Při dané teplotě mají tyto roztoky stálou koncentraci a označují se jako **konjugované roztoky**. Přídavkem vody nebo anilínu se mění pouze jejich vzájemné zastoupení v soustavě.



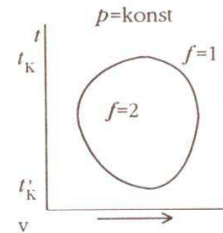
Obr.60 Soustava dvou omezeně mísitelných kapalin

Počet fází $f=2$ a počet složek $s=2$. Proto je počet stupňů volnosti podle Gibbsova zákona fází $t=2$. Tlak a teplota určuje složení obou fází. Zvolíme-li konstantní tlak, je složení konjugovaných roztoků závislé na teplotě, jak ukazují následující izobarické fázové diagramy. Závislosti vyjadřují vzájemnou rozpustnost kapalin. Jde o **krivky rozpustnosti**.



Obr.61 Izobarické fázové diagramy omezeně mísitelných kapalin

Chování soustav bývá rozdílné. Vzájemná mísitelnost hexanu s nitrobenzenem se s teplotou zvyšuje. Při teplotě odpovídající bodu K (**horní kritická rozpouštěcí teplota**) se tyto kapaliny stávají zcela mísitelné. Naopak, v soustavě voda - triethylamin se mísitelnost zvyšuje s poklesem teploty. Tyto kapaliny se stávají neomezeně mísitelné pod **dolní kritickou rozpouštěcí teplotou**. Horní i dolní kritickou rozpouštěcí teplotou má soustava nikotin, voda.



Obr.62 Izobarický fázový diagram soustavy nikotin-voda

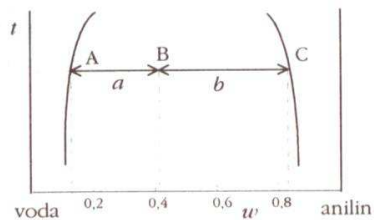
Zastoupení fází vypočítáme pomocí **pákového pravidla**. Smíchejme např. vodu a anilín. Z hmotností složek vypočítáme celkový hmotnostní zlomek anilínu:

$$w_{an} = \frac{m_{an}}{m_{an} + m_{voda}}$$

Při dané teplotě tomu odpovídá bod B. Touto teplotou jsou současně určeny hmotnostní zlomky anilínu v obou konjugovaných roztocích (body A a B). Vzdálenosti těchto bodů (vlastně rozdíly hmotnostních zlomků) určené úsečkami a a b jsou v podstatě ramena páky. Platí:

$$m_1 a = m_2 b$$

m_1 je hmotnost roztoku anilínu ve vodě a m_2 hmotnost roztoku vody v anilínu.



Obr.63 Použití pákového pravidla

- Voda a fenol jsou při 50°C omezeně mísitelné

kapaliny a tvoří konjugované roztoky I a II. Roztok I obsahuje $w(\text{fenol}) = 0,13$, roztok II $w(\text{voda}) = 0,375$. Vypočítejte hmotnostní množství každé fáze, smísíme-li 100 g vody a 50 g fenolu.

F - fenol, V - voda

$$\text{Celkové složení } w_F = \frac{m_F}{m_F + m_V} = \frac{50\text{g}}{100\text{g} + 50\text{g}} = 0,333$$

$$\frac{m_I}{m_{II}} = \frac{w_F^I - w_F}{w_F - w_F^I} = \frac{0,625 - 0,333}{0,333 - 0,13} = 1,438$$

$$m_I + m_{II} = 150$$

$$1,438 \cdot m_I + m_{II} = 150 \Rightarrow m_{II} = 61,53 \text{ g}, m_I = 88,47 \text{ g}$$

Cvičení

- 1 Anilin byl smíchán s vodou při laboratorní teplotě. Vznikl nasycený roztok anilinu ve vodě o hmotnostním zlomku anilinu 0,031 a nasycený roztok vody v anilinu o hmotnostním zlomku vody 0,050. Určete hmotnostní zlomky každého z konjugovaných roztoků v soustavě, která obsahuje 20 g vody a 80 g anilinu.
- 2 Jakou hmotnost vody lze přidat k 1 molu anilinu, aby vznikl při laboratorní teplotě právě nasycený roztok vody v anilinu? Podmínky jsou shodné jako v prvním příkladu.

Nemísitelné kapaliny

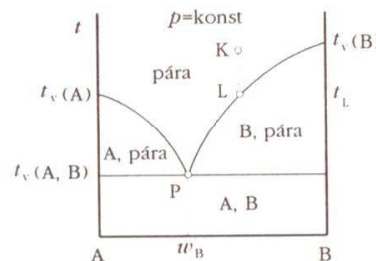
Soustava obsahuje dvě **nemísitelné kapaliny** A a B. Kapaliny mají nad sebou tlak par:

$$p = p_A + p_B = p_A^o + p_B^o$$

Teplota varu je při zvoleném okolním tlaku stálá. Součet $p_A^o + p_B^o$ dosáhne hodnoty okolního tlaku při nižší teplotě než u samostatných složek. Proto je teplota varu směsi nižší než teplota varu kterékoliv ze složek. Toho využíváme při **destilaci s vodní parou**. Vodní pára se prohání složkou nemísitelnou s vodou (proto

také název přehánění vodní parou). Páry odvádíme do chladiče a z kondenzované nemísitelné složky oddělíme. S vodní parou se destiluje vždy pod teplotou 100°C.

Poměry v soustavě vystihuje fázový diagram. Směs nemísitelných kapalin vře při teplotě $t_v(A, B)$. Složení páry je dáno bodem P a není závislé na vzájemném zastoupení složek v heterogenní směsi kapalin. Při ochlazování par popsaných bodem K se dostáváme do bodu L, kdy se při teplotě t_l začne vylučovat čistá kapalina B. Pára se postupně ochuzuje o složku B a po kondenzační křivce se nakonec dostáváme do bodu P, ve kterém zkondenzují obě nemísitelné kapaliny.



Obr.64 Fázový diagram soustavy nemísitelných kapalin s parou

Odvodíme vztah pro poměr hmotností kapalin A a B v destilátu:

$$\frac{p_A^o}{p_B^o} = \frac{\gamma_A p}{\gamma_B p} = \frac{\frac{n_A}{n_A + n_B}}{\frac{n_B}{n_A + n_B}} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{m_A M_B}{M_A m_B} \Rightarrow \frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A^o}{p_B^o} \frac{M_A}{M_B}$$

Z výsledného vztahu usoudíme, že v destilátu bude tím více destilované látky, čím větší bude její molární hmotnost a tlak nasycených par. Při destilaci s vodní parou je výhodná relativně nízká molární hmotnost vody vzhledem k běžně přeháněným organickým látkám.

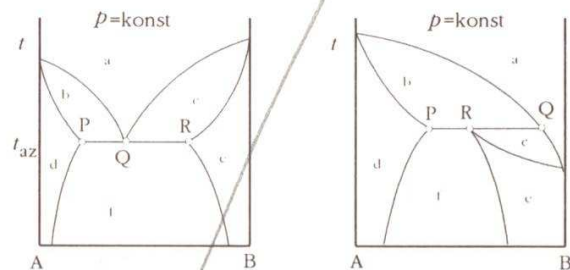
Složitější chování soustav

V řadě dvousložkových soustav nastává při určitých podmínkách rovnováha, ve které jsou tři fáze. Při daném tlaku (teplotě) nemají takové soustavy žádný stupeň volnosti. V izobarickém fázovém diagramu tomu přísluší body na vodorovné úsečce určující složení všech fází a jejich teplotu.

Uvedeme si dva případy tohoto zajímavého chování. Kapaliny A a B jsou v kapalné fázi omezeně mísitelné s horní kritickou rozpouštěcí teplotou. Konstantní tlak zvolíme tak nízký, aby heterogenní směs konjugovaných roztoků začala vřít dříve, než je dosaženo horní kritické rozpouštěcí teploty. Při teplotě varu jsou v rovnováze tři fáze - dva konjugované roztoky a pára.

Na obou fázových diagramech znamenají oblasti tyto fáze:

- a pára,
- b, c kapalný roztok, pára,
- d, e kapalný roztok,
- f konjugované roztoky.



Obr. 65 Fázové diagramy soustav omezeně mísitelných kapalin s párou

Levý fázový diagram je příkladem heterogenního azeotropu, kde azeotropický bod je v oblasti omezené mísitelnosti. Látky na pravém fázovém diagramu jsou sice v kapalně fázi omezeně mísitelné, ale azeotrop netvoří. Na obou diagramech popisují body na úsečce PQ a QR soustavy, kde je ustavena rovnováha mezi třemi fázemi - dvěma konjugovanými roztoky a párou. Jednoznačné je tehdy složení všech fází. Složení konjugovaných roztoků určují body P a R, složení páry bod Q.

Cvičení

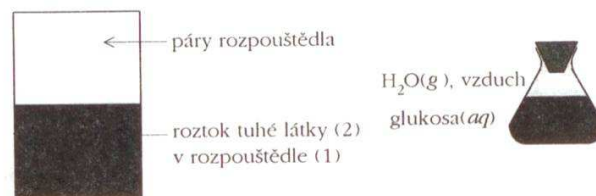
- 1 Sestrojte vedle sebe grafy závislosti tlaku nasycených par na teplotě pro vodu a benzen. Pro vodu použijte hodnot z tabulky, pro benzen hodnoty vypočtené z Antoineovy rovnice. Sestrojte rovněž graf pro směs těchto nemísitelných kapalin a odvoďte jejich normální teplotu varu.

| t/°C | 40 | 60 | 80 | 90 | 100 |
|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| p/kPa | 7,377 | 19,924 | 47,364 | 70,110 | 101,33 |

- 2 p-xylén byl čištěn destilací s vodní parou při teplotě varu 92,03°C a tlaku 100 kPa. Tlak nasycených par p-xylenu určete z Antoineovy rovnice.
 - a) Jakou hmotnost p-xylenu získáme použitím 200 g vodní páry?
 - b) Jakou hmotnost vodní páry potřebujeme na předestilování 50 g p-xylenu?
- 3 Hmotnostní zlomek neznámé látky destilované s vodní parou činil v destilátu 0,72. Jaká byla její molární hmotnost, jestliže destilace probíhala při tlaku 98 kPa a tlak nasycené vodní páry byl 70 kPa?

Roztoky tuhých látek

Studujme soustavu tvořenou rozpouštědlem (1) a rozpuštěnou látkou (2) a zabývejme se tím, jak přítomnost rozpuštěné tuhé látky ovlivní tlak nasycených par nad kapalinou a jaké důsledky z toho vyplývají.



Obr. 66 Soustava s kapalným roztokem tuhé látky

Předpokládejme, že v páře jsou obě látky. Podle **Daltonova zákona** je jejich celkový tlak:

$$p = p_1 + p_2$$

Podle **Raoultova zákona** je parciální tlak nasycené páry dané složky nad roztokem roven součinu jejího tlaku nasycených par nad čistou kapalinou p^0 a látkového zlomku této kapaliny v roztoku. Dosaďme tento Raoultův zákon do Daltonova zákona:

$$p = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2$$

Hodnota p_2^0 pro rozpuštěnou tuhou látku je malá, a součin $p_2^0 x_2$ v součtu zanedbáme. Výsledný vztah dále upravíme tak, abychom v něm použili látkový zlomek rozpuštěné látky x_2 :

$$p = p_1^0 x_1 = p_1^0 (1 - x_2) = p_1^0 - p_1^0 x_2$$

$$p_1^0 - p = p_1^0 x_2$$

$$x_2 = \frac{p_1^0 - p}{p_1^0} = \frac{\Delta p}{p_1^0} \quad \text{Raoultův zákon pro kapalně roztoky tuhých látek}$$

Δp - **absolutní snížení tlaku** nasycené páry nad roztokem v důsledku rozpuštění tuhé látky (tj. před rozpuštěním tuhé látky byl tlak nad rozpouštědlem p_1^0 , po rozpuštění je o tlak Δp menší).

$\Delta p/p_1^0$ - **relativní snížení tlaku** nasycených par nad roztokem v důsledku rozpuštění tuhé látky (tj. před rozpuštěním tuhé látky byl tlak nad rozpouštědlem 100 %, po rozpuštění je o $(\Delta p/p_1^0) \cdot 100$ % menší).

Slovně můžeme Raoultův zákon vyjádřit: Relativní snížení tlaku nasycených par nad roztokem tuhé látky se rovná látkovému zlomku této látky v roztoku.

- Vypočítejte rovnovážný tlak par nad roztokem, který obsahuje 100 g sacharosu ($M = 342,3 \text{ g mol}^{-1}$) v 1 kg vody. Teplota je 25°C . Tlak nasycené vodní páry při této teplotě je 3167 Pa.

1 - voda, 2 - sacharosa

$$x_2 = \frac{p_1'' - p}{p_1''} \Rightarrow p = p_1'' - p_1'' \cdot x_2 = p_1''(1 - x_2) = p_1'' \cdot x_1$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{1000}{18} \text{ mol}}{\frac{1000}{18} \text{ mol} + \frac{100}{342,3} \text{ mol}} = 0,9948$$

$$p = 3167 \text{ Pa} \cdot 0,9948 = 3150 \text{ Pa}$$

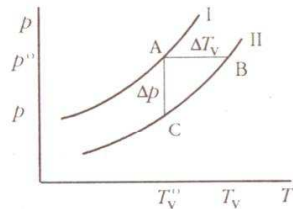
Z tlaku nasycených par změřeného nad roztokem lze určit molární hmotnost rozpuštěné látky. Tato metoda určení molární hmotnosti se nazývá **tenzimetrie**. M_2 se vypočte takto:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 M_1}{M_2 m_1}$$

Pro dostatečně zředěné roztoky jsme zanedbali n_2 - látkové množství rozpuštěné látky proti n_1 - látkovému množství rozpouštědla.

$$\frac{m_2 M_1}{M_2 m_1} = \frac{\Delta p}{p_1''} \Rightarrow M_2 = \frac{p_1'' m_2 M_1}{\Delta p m_1}$$

Ebulioskopie



Ebulioskopie sleduje zvýšení teploty varu roztoku proti čistému rozpouštědlu.

Obr. 67 Zvýšení teploty varu roztoku:

- I křivka tlaku nasycené páry nad rozpouštědlem
- II křivka tlaku nasycené páry nad roztokem

Rozpustíme-li tuhou látku (2) v kapalném rozpouštědle (1), sníží se nad ním podle Raoultova zákona tlak par. Z definice teploty varu víme, že je to teplota, při níž dosáhne tlak par nad kapalinou hodnoty okolního tlaku. Vzhledem k tomu, že nad roztokem je tlak par menší o Δp , musíme ho zahřát na vyšší teplotu (ΔT_v), aby bylo dosaženo hodnoty shodné s okolním tlakem. To je zřejmé také z grafů na obrázku 67. Závěr je takový, že teplota varu roztoku je vyšší, a to tím více, čím je koncentrace rozpuštěné látky větší. To kvantitativně popisuje **ebulioskopická rovnice**:

$$\Delta T_v = K_E(c_m)_2$$

ΔT_v - **zvýšení teploty varu** (rozdíl teploty varu roztoku a čistého rozpouštědla).

K_E - **ebulioskopická konstanta** (K kg mol^{-1}) je konstanta úměrnosti, která je vlastností použitého rozpouštědla. Pokud ji nenajdeme v tabulkách, vypočteme ji z teploty varu čistého rozpouštědla T_v° , jeho molární hmotnosti M_1 a molární výparné entalpie ΔH_{vyp} , podle vztahu:

$$K_E = \frac{R(T_v^\circ)^2 M_1}{\Delta H_{\text{vyp}}}$$

$(c_m)_2$ - **molální koncentrace** neboli molalita rozpuštěné látky. Tato koncentrace je definována jako látkové množství rozpuštěné látky připadající na 1 kg rozpouštědla:

$$(c_m)_2 = \frac{n_2}{m_1} \quad [\text{mol kg}^{-1}]$$

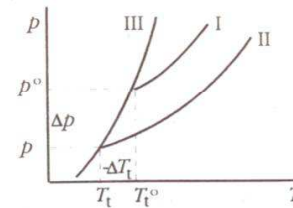
Měření zvýšení teploty varu roztoku se používá k ebullioskopickému určení molární hmotnosti rozpuštěné látky:

$$\Delta T_v = K_E(c_m)_2 = K_E \frac{n_2}{m_1} = K_E \frac{m_2}{M_2 m_1} \Rightarrow M_2 = \frac{K_E m_2}{\Delta T_v m_1}$$

- Teplota varu se po rozpuštění 0,598 g organické látky v 50 g benzenu zvýšila o 0,17 K. Určete její molární hmotnost.

$$M_2 = \frac{K_E m_2}{\Delta T_v m_1} = \frac{2,53 \cdot 0,598}{0,17 \cdot 50} \text{ kg mol}^{-1} = 178 \text{ g mol}^{-1}$$

Kryoskopie



Kryoskopie sleduje snížení teploty tuhnutí roztoku proti čistému rozpouštědlu.

Obr. 68 Snížení teploty tuhnutí roztoku

- I křivka tlaku páry nad kapalným rozpouštědlem
- II křivka tlaku páry nad roztokem
- III křivka tlaku páry nad tuhým rozpouštědlem

Rozpuštění tuhé látky v kapalném rozpouštědle rovněž změní jeho teplotu tuhnutí (tání). Při teplotě tuhnutí je tlak nasycených par nad kapalinou a tuhým fází stejný. Teplotu tuhnutí najdeme proto na průsečíku křivky tlaku nasycených par nad kapalinou a nad tuhým rozpouštědlem (viz obrázek 68). Jak vidíme, pro roztok je tento průsečík posunut doleva, k nižší teplotě. Teplota tuhnutí se snížila. I zde je tato změna tím výraznější, čím je koncentrace rozpuštěné látky větší.

Kryoskopická rovnice:

$$-\Delta T_f = K_f(c_m)_2$$

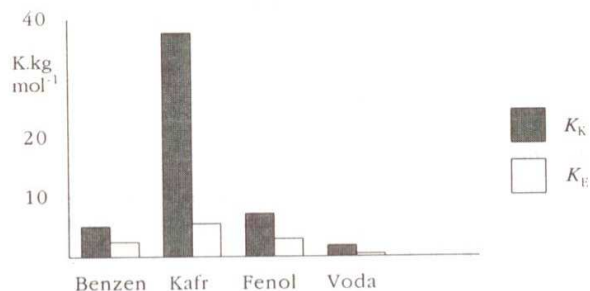
ΔT_f - **snížení teploty tuhnutí** (rozdíl teploty tuhnutí roztoku a čistého rozpouštědla); výsledek je záporný, proto se přidá do rovnice mínus. Pak dostaneme na levé straně kladné číslo.

K_f - **kryoskopická konstanta** ($K \text{ kg mol}^{-1}$) je konstanta úměrnosti, která je opět pouze vlastností použitého rozpouštědla. Lze ji najít v tabulkách nebo vypočítat z teploty tání čistého rozpouštědla T_f^0 , jeho molární hmotnosti M_1 a molární entalpie tání $\Delta H_{\text{tání}}$ podle vztahu:

$$K_f = \frac{R(T_f^0)^2 M_1}{\Delta H_{\text{tání}}}$$

Změření snížení teploty tuhnutí roztoku se používá ke kryoskopickému určení molární hmotnosti rozpuštěné látky:

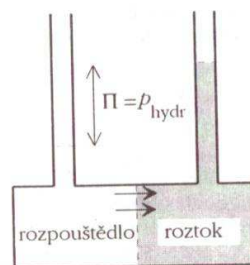
$$-\Delta T_f = K_f(c_m)_2 = K_f \frac{n_2}{m_1} = K_f \frac{m_2}{M_2 m_1} \Rightarrow M_2 = \frac{K_f m_2}{-\Delta T_f m_1}$$



Obr. 69 Porovnání kryoskopických a ebullioskopických konstant různých látek

Osmotický tlak

Uvedeme-li do styku roztok a čisté rozpouštědlo, začne probíhat difúze. Po čase dojde k vyrovnání koncentrací v celém objemu. Jestliže oddělíme roztok a rozpouštědlo polopropustnou membránou, která je schopna propouštět jen malé molekuly rozpouštědla, snaha vyrovnat koncentrace se vyznačuje tím, že molekuly rozpouštědla pronikají ve zvýšené míře na stranu roztoku. Roztok se projevuje zvýšeným tlakem proti rozpouštědлу. Ten se nazývá osmotický tlak. Značí se řeckým písmenem Π . Pronikání rozpouštědla trvá tak dlouho, dokud tomu nezabrání jiná síla, například způsobená hydrostatickým tlakem zvýšeného sloupce kapaliny na straně roztoku.



Van't Hoffova rovnice osmotického tlaku odpovídá stavové rovnici ideálního plynu:

$$\Pi = c_2 RT$$

c_2 je látková koncentrace.

Aby vyšel tlak v Pa, je třeba uvádět látkovou koncentraci s jednotkou mol m^{-3} .

Obr. 70 Osmotický tlak

Osmometricky - měřením osmotického tlaku určujeme molární hmotnost rozpuštěných polymerních látek. Jejich velké molekuly zaručeně nemožou pronikat přes membránu. Ve Van't Hoffově rovnici stačí dosadit za látkovou koncentraci a úpravou výrazu vyjádřit M_2 .

$$c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{m_2}{M_2 V}$$

$$\Pi = \frac{m_2}{M_2 V} RT \Rightarrow M_2 = \frac{m_2 RT}{\Pi V}$$

- V zařízení na obrázku 70 byl měřen osmotický tlak roztoku polystyrenu v toluenu. Proti čistému toluenu vystoupila hladina roztoku o koncentraci $6,613 \text{ g.dm}^{-3}$ výše o $1,91 \text{ cm}$. Určete osmotický tlak roztoku a molární hmotnost polystyrenu. Hustota roztoku byla $1,004 \text{ g.cm}^{-3}$ a teplota při měření 25°C .

$$\Pi = \rho h g = 1,91 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot 1,004 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m.s}^{-2} = 188,1 \text{ Pa}$$

$$M_2 = \frac{m_2 RT}{\Pi V} = \frac{6,613 \text{ g} \cdot 8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{188,1 \text{ Pa} \cdot 10^{-5} \text{ m}^3} = 87150 \text{ g mol}^{-1}$$

Speciální roli má osmotický tlak v živých organismech, protože buněčné stěny se chovají jako polopropustné membrány. Jestliže se dostane do styku s buňkou roztok s nižším osmotickým tlakem, propíká rozpouštědlo do buňky (nebezpečí prasknutí). Takový roztok se nazývá **hypotonický**. Pokud se dostane do styku s buňkou roztok s vyšším osmotickým tlakem, je z buňky odčerpávána voda, a může rovněž dojít k její destrukci. Jde o roztok **hypertonický**. Roztoky, které mají stejný osmotický tlak se nazývají **izotonické roztoky**. Proto například při infúzi je nutno použít roztok, který je izotonický s krví.

Velikost osmotického tlaku nezávisí na druhu, ale jen na koncentraci rozpuštěné látky. Totéž platí i pro snížení tlaku nasycené páry, snížení teploty tuhnutí a zvýšení teploty varu vlivem rozpuštěné látky. Tyto vlastnosti se nazývají **koligativní**.

Zajímavé důsledky nastanou u molekul kyselin, zásad a solí. Ty se totiž elektrolyticky disociací štěpí na více částic - iontů. Uplatnění většího počtu částic než je molekul, jejichž disociací vznikly, vede při výpočtu molární hmotnosti z experimentálně změřených koligativních vlastností na nižší hodnotu, než by příslušela nedisociovaným molekulám. Proto pro roztoky elektrolytů zavedl Van't Hoff

empirický faktor i jako poměr teoretické a změřené molární hmotnosti. Pokud tímto faktorem vynásobíme na základě teoretických vztahů získanou koligativní vlastnost, dostaneme hodnotu shodnou s experimentální.

$$i = \frac{M_{\text{teor}}}{M_{\text{exp}}} \quad \Pi = i c_2 RT \quad \Delta T_{\text{v}} = i K_{\text{f}}(c_{\text{m}})_2 \quad -\Delta T_{\text{t}} = i K_{\text{K}}(c_{\text{m}})_2$$

Velikost i závisí na stupni disociace sloučeniny a souvisí s počtem částic, na které se disociuje. U silných elektrolytů očekáváme hodnotu i shodnou s počtem iontů, na které se disociuje molekula. Ve skutečnosti bývají hodnoty nižší v důsledku interakcí v reálných roztocích. U zředěných slabých elektrolytů můžeme rozdíl mezi teoretickou a experimentální hodnotou využít k zjištění stupně disociace. Porovnáme-li například roztoky glukosy a chloridu sodného o stejných látkových koncentracích, obsahuje roztok chloridu sodného dvakrát více částic. Proto by měl mít dvakrát větší osmotický tlak. I ostatní koligativní vlastnosti by se měly projevit dvakrát více (tolikrát více, kolik iontů vznikne disociací jedné formální molekuly). Uvažujeme-li roztok chloridu sodného, pak blíží-li se jeho koncentrace nule, blíží se i hodnotě 2. Blíží-li se koncentrace roztoku síranu sodného nebo chloridu barnatého nule, blíží se i hodnotě 3.

- *Velmi přesným měřením teploty tání roztoku octové kyseliny ve vodě molární koncentrace $10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ byla zjištěna hodnota o 2,1 mK nižší než u čisté vody. Určete faktor i a stupeň disociace α octové kyseliny.*

$$-\Delta T_{\text{t,teor}} = K_{\text{f}}(c_{\text{m}})_2 = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ K} = 1,86 \text{ mK}$$

$$i = \Delta T_{\text{t,exp}} / \Delta T_{\text{t,teor}} = 2,1 / 1,86 = 1,1$$

Faktor i říká, že z jedné molekuly kyseliny vzniká 1,1 částic, a proto molární koncentrace všech částic v roztoku by měla být i krát celková koncentrace kyseliny. Molární koncentrace všech rozpuštěných částic je tvořena součtem molární koncentrace nedisociované octové kyseliny (tj. část $(1-\alpha)$ krát celková koncentrace kyseliny) a molární koncentrace disociované octové kyseliny tvořené dvěma částicemi CH_3COO^- a H_3O^+ (tj. část 2α krát celková koncentrace kyseliny).

$$i(c_{\text{m}})_2 = (1-\alpha)(c_{\text{m}})_2 + 2\alpha(c_{\text{m}})_2$$

$$i = (1-\alpha) + 2\alpha \Rightarrow \alpha = i - 1 = 0,1 = 10\%$$

10% octové kyseliny je disociováno.

Cvičení

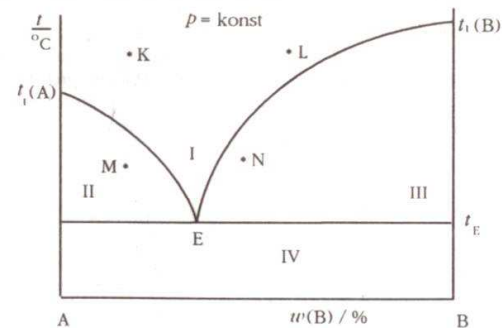
- 1 Tlak nasycených par benzenu je při teplotě $60,6^\circ\text{C}$ je 53330 Pa. Vzorek 3,8 g neznámé organické sloučeniny rozpuštěný v 100 g benzenu způsobil snížení rovnovážného tlaku par na 51470 Pa. Jakou molární hmotnost měla sloučenina?
- 2 Vypočítejte ebullioskopickou a kryoskopickou konstantu benzenu ($t_{\text{f}} = 5,53^\circ\text{C}$, $t_{\text{t}} = 80,10^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{vap}} = 10,59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{fuz}} = 30,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a porovnejte je s tabulkovými hodnotami.

- 3 Přídavek 10,0 g sloučeniny do 750 g tetrachlormethanu snížil teplotu tání o $1,05 \text{ K}$. Vypočítejte molární hmotnost sloučeniny.
- 4 Vypočítejte teplotu tání 250 ml vody oslazené 7,5 g sacharosy ($M = 342,3 \text{ g mol}^{-1}$).
- 5 Vzorek fosforu o hmotnosti 0,3572 g byl rozpuštěn v 16,87 g sulfidu uhličitého. Teplota varu sulfidu uhličitého se zvýšila o $0,4 \text{ K}$. Jaké molekuly P_x tvoří fosfor v roztoku?
- 6 Osmotický tlak vodného roztoku při 300 K je 120 kPa . Vypočítejte teplotu tání roztoku. Hustota roztoku je přibližně 1 g cm^{-3} .
- 7 60 mg benzoové kyseliny ($M = 122,1 \text{ g mol}^{-1}$) bylo rozpuštěno v 50 g vody. Teplota tání roztoku byla o 20 mK nižší než u čisté vody. Určete van't Hoffův empirický faktor a stupeň disociace kyseliny benzoové.

Kondenzované soustavy

Kondenzované soustavy jsou ty, ve kterých se nevyskytuje plynná fáze. Lze je dělit podle vzájemné mísitelnosti složek v kapalné a tuhé fázi.

Jsou-li složky dokonale mísitelné v obou fázích, popisují je fázové diagramy, které jsou obdobou diagramů dvousložkových soustav s rovnováhou mezi kapalnou a plynnou fází, např. Au-Ag, Co-Ni nebo NiO-MgO (viz cvičení 1). Jsou-li složky dokonale mísitelné v kapalné fázi a nemísitelné v tuhé fázi, je typickým případem popisu jejich fázových rovnováh fázový diagram s **eutektickým bodem** (např. soustavy Bi-Cd, Sb-Pb, Si-Al),



Obr. 71 Fázový diagram soustavy s eutektickým bodem

Oblast I - každý bod této oblasti popisuje soustavu, ve které je jedna kapalná fáze obsahující složky A a B (např. bod K). Souřadnice bodu odpovídají teplotě a složení kapaliny.

Oblast II - oblast rovnováhy mezi čistou tuhou látkou A a kapalným roztokem. Soustava má při konstantním tlaku počet stupňů volnosti $v = s + 1 - f = 2 + 1 - 2 = 1$. Takovou soustavu popisuje bod M. x -ová souřadnice tohoto

bodů nám udává složení soustavy bez ohledu na to, v jaké fázi se složka nachází (celkový hmotnostní zlomek složky B). Hmotnostní zlomek složky B v kapalně fázi najdeme jako x-ovou souřadnici průsečíku vodorovné přímky vedené bodem M a křivky oddělující oblast I a II.

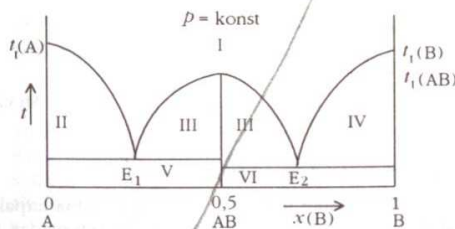
Oblast III - oblast rovnováhy mezi čistou tuhou látkou B a kapalným roztokem. Obdobně jako předchozí soustava obsahuje 2 fáze v rovnováze. Soustava popsaná bodem N má celkový hmotnostní zlomek složky B dán x-ovou souřadnicí tohoto bodu. Hmotnostní zlomek složky B v kapalině najdeme jako x-ovou souřadnici průsečíku vodorovné přímky vedené bodem N a křivky oddělující oblast I a III.

Oblast IV - zahrnuje soustavy s obsahem látek A a B jako tuhých nesmíšených fází.

Eutektický bod nám udává eutektické složení soustavy a eutektickou teplotu. **Eutektická teplota** je nejnižší teplota, při které v uvedené soustavě může existovat kapalina.

Budeme-li ochlazovat soustavu popsanou výchozím bodem K, pak se dostáváme ve fázovém diagramu kolmo dolů. V okamžiku, když dosáhneme teploty, při které se dotkneme křivky, začne se ze soustavy vylučovat tuhá čistá složka A a v kapalině začne narůstat hmotnostní zlomek složky B. Dalším ochlazením procházíme oblastí II. Už víme, že složení kapaliny je třeba hledat pomocí křivky oddělující oblast I a II. Těsně před dosažením eutektické teploty se vyloučilo právě tolik tuhé složky A, že se složení kapaliny přiblížilo eutektickému složení. Při dalším ochlazení ztuhne celá soustava. Analogický popis lze udělat i pro soustavu popsanou na počátku bodem L.

Některé soustavy při tuhnutí vytvářejí sloučeninu. Když například složky A a B vytvářejí v tuhé fázi sloučeninu AB, fázový diagram se rozpadne na dvě části obsahující 2 eutektické body, jeden pro soustavu A a AB, druhý pro AB a B. V tomto případě má sloučenina složení A:B jedna ku jedné. Teplotu tání a současné rozkladu sloučeniny najdeme jako y-ovou souřadnici maxima prostřední křivky.



Obr. 72 Fázový diagram soustavy tvořící v tuhé fázi sloučeninu AB

I - 1 fáze - kapalina se složkami A a B,

II - 2 fáze - čistá tuhá látka A a kapalina se složkami A a B,

III - 2 fáze - čistá tuhá sloučenina AB a kapalina se složkami A a B,

IV - 2 fáze - čistá tuhá látka B a kapalina se složkami A a B,

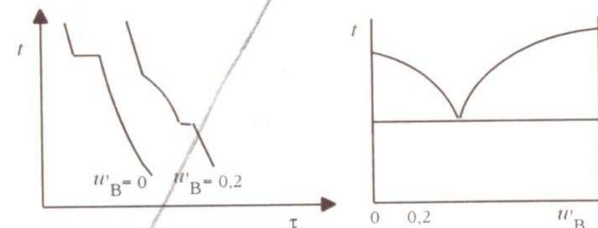
V - 2 fáze - tuhé látky A a AB,

VI - 2 fáze - tuhé látky B a AB.

Termická analýza

Jednotlivé body pro sestavení fázových diagramů kondenzovaných soustav získáme termickou analýzou. Jestliže zahřejeme čistou látku nebo směs známého složení nad teplotu tání a necháme je volně chladnout, můžeme sledovat závislost teploty na čase (tzv. křivku chladnutí).

- Pro čistou složku A ($w_B = 0$) bude jeplota spojitě klesat do bodu tání. Zde nastane teplotní prodleva, ve které látka tuhne. Pak křivka opět spojitě klesá při ochlazení tuhé fáze.
- Provedeme-li totéž se směsí látek A a B ($w_B = 0,2$), objeví se na křivce chladnutí zlom ve chvíli, kdy se začne vylučovat čistá tuhá látka A a prodleva se objeví při dosažení eutektické teploty.



Obr. 73 Křivky chladnutí ve vztahu k fázovému diagramu

Cvičení

1 Oxid hořečnatý a oxid nikelnatý odolávají vysokým teplotám. Nakreslete fázový diagram na základě uvedených dat:

| t/°C | 1960 | 2200 | 2400 | 2600 | 2800 |
|--------|------|------|------|------|------|
| x(MgO) | 0 | 0,35 | 0,60 | 0,83 | 1,00 |
| y(MgO) | 0 | 0,18 | 0,38 | 0,65 | 1,00 |

a) Jakou teplotu tání má tuhý roztok o látkovém zlomku $x_{MgO} = 0,3$?

b) Jaké je složení fází a jejich látkový poměr, jestliže byla směs o látkovém zlomku $x_{MgO} = 0,3$ zahřáta na 2200°C?

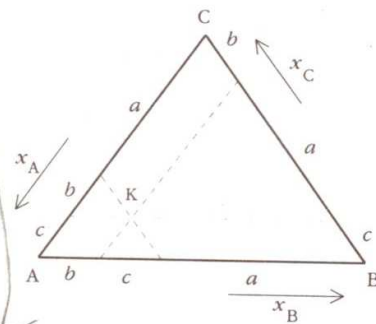
c) Při které teplotě se začala vylučovat tuhá fáze, byl-li látkový zlomek x_{MgO} v kapalině 0,7?

2. Načrtněte fázový diagram pro soustavu Mg/Cu, znáte-li tyto informace: $t_f(\text{Mg})=648^\circ\text{C}$, $t_f(\text{Cu})=1085^\circ\text{C}$, dvě intermetalické sloučeniny jsou tvořeny při $t_f(\text{MgCu}_2)=800^\circ\text{C}$ a $t_f(\text{Mg}_2\text{Cu})=580^\circ\text{C}$, eutektika se objevují při hmotnostních zlomcích Mg (eutektické teploty) 10% (690°C), 33% (560°C), 65% (380°C).

6.4 Třísložkové soustavy

V třísložkových soustavách mohou nastávat různé případy podle vzájemné mísitelnosti, omezené mísitelnosti nebo nemísitelnosti jednotlivých složek. Z pohledu fázového diagramu nastává problém, jak v něm zvládnout všechny stupně volnosti. Taková soustava může mít jedinou fázi, a v tom případě nabývá $\nu = s + 2 - f = 3 + 2 - 1 = 4$ stupně volnosti. Pro fázové diagramy proto volíme konstantní teplotu i tlak a uvádíme je jako izotermicko-izobarické.

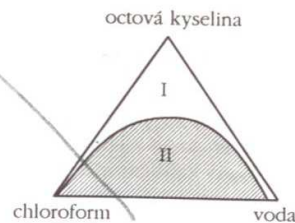
Vzhledem k přítomnosti tří složek používáme trojúhelníkové izotermicko-izobarické fázové diagramy. Použijeme buď rovnostranný nebo pravouhlý trojúhelník ABC. Vrchol trojúhelníka patří čisté složce. Body na stranách trojúhelníka popisují dvousložkové soustavy. Body v ploše trojúhelníka popisují třísložkové soustavy. Jestliže bod plochy přísluší jednofázové soustavě, určíme její složení proložením rovnoběžek se stranami tímto bodem. Úseky na osách vytnou souřadnice určující látkové zlomky složek. Pro soustavu popsanou bodem K na obrázku 74 tak určíme hodnoty látkových zlomků složek:



$x_A = a$ $x_B = b$ $x_C = c$

Obr. 74 Trojúhelníkový diagram

Příkladem soustavy, kde jsou dvě kapaliny omezeně mísitelné a třetí se s nimi mísí neomezeně, je chloroform - voda - octová kyselina. Fázový diagram obsahuje oblast popisující systémy s jedinou fází (I) a oblast omezené mísitelnosti popisující systémy se dvěma fázemi. Jestliže sestrojíme tyto diagramy pro různé teploty, pak je oblast omezené mísitelnosti buď větší nebo menší.



Obr. 75 Fázový diagram soustavy chloroform - voda - octová kyselina

Rozdělovací rovnováha se ustavuje v třísložkových soustavách, ve kterých jsou dvě kapaliny nemísitelné a třetí složka se rozpouští v obou. Taková soustava obsahuje tři složky a dvě fáze. Podle Gibbsova zákona fází je počet stupňů volnosti roven třem:

$$\nu = s + 2 - f = 3 + 2 - 2 = 3$$

Zvolíme-li konstantní tlak a teplotu, zbývá jeden stupeň volnosti. Zvolíme-li pak koncentraci složky v jednom roztoku, zbývá nula stupňů volnosti, což znamená, že ostatní koncentrace z ní vyplývají. Vztah mezi koncentracemi se nazývá

Nernstův rozdělovací zákon:

$$K = \frac{c_B}{c_A}$$

c_B koncentrace rozpustné složky v kapalině B

c_A koncentrace této složky v kapalině A

K Nernstův rozdělovací koeficient

K je číslo větší než jedna (v čitateli se uvádí koncentrace složky v rozpouštědle, ve kterém je složka rozpustnější). Je lhostejné, zda uvádíme koncentrace látkové nebo hmotnostní.

Běžně se předchozí poznatky využívají při extrakci látek do jiného rozpouštědla. Extrakci látky z jednoho rozpouštědla do druhého provedeme nejjednodušeji vytřepáním v dělicí nálevce.

- Jaký je rozdělovací koeficient jodu mezi chloroform a vodu, jestliže bylo po ustavení rovnováhy mezi oběma fázemi zjištěno, že v 250 ml vodné fáze je obsaženo 0,3 mg a v 50 ml organické fáze 7,2 mg jodu?

$$K = \frac{c_B}{c_A} = \frac{7,2/50}{0,3/250} = 120$$

Výhodné je provádět vytřepávání opakovaně, což je doloženo následujícím odvozením zůstatků, které zbudou nevytřepány z původního rozpouštědla po jednom, dvou a více vytřepáváních.

Odvození zůstatku po prvním vytřepávání:

- Stav před vytřepáním: Objem V_A obsahuje m_0 složky, k dispozici je objem V_B rozpouštědla, do kterého se bude extrahovat.
- Stav po vytřepávání: Objem V_A obsahuje m_1 složky, do objemu V_B přešlo $m_0 - m_1$ složky.

$$K = \frac{c_B}{c_A} = \frac{\frac{m_0 - m_1}{V_B}}{\frac{m_1}{V_A}} \quad \left| \frac{m_1}{V_A} \right.$$

$$K \frac{m_1}{V_A} = \frac{m_0}{V_B} - \frac{m_1}{V_B} \Rightarrow m_1 \left(\frac{K}{V_A} + \frac{1}{V_B} \right) = \frac{m_0}{V_B}$$

$$m_1 \frac{KV_B + V_A}{V_B V_A} = \frac{m_0}{V_B} \quad \left| \quad \frac{V_A V_B}{KV_B + V_A} \right.$$

$$m_1 = m_0 \frac{V_A}{KV_B + V_A}$$

Odvození **zůstatku po libovolném vytřepávání** (obecně vytřepáváme i krát) vždy stejným objemem rozpouštědla je jednoduché, využijeme-li předchozích vztahů, v nichž dojde pouze k záměně indexů 1 za 0 a 2 za 1 pro zůstatek po druhém vytřepávání, a tak dále:

$$m_2 = m_1 \frac{V_A}{KV_B + V_A} = m_0 \left(\frac{V_A}{KV_B + V_A} \right)^2$$

$$m_i = m_0 \left(\frac{V_A}{KV_B + V_A} \right)^i$$

Je vždy účinnější rozdělit rozpouštědlo na více dílů a vytřepávat postupně menšími dávkami rozpouštědla, než celým jeho objemem najednou.

Cvičení

1. Vyznačte na trojúhelníkovém fázovém diagramu složek A, B a C tyto body:

- (a) $x_A=0,2$, $x_B=0,80$, $x_C=0$
- (b) $x_A=0,42$, $x_B=0,26$, $x_C=0,32$
- (c) $x_A=0,80$, $x_B=0,10$, $x_C=0,10$
- (d) $x_A=0,10$, $x_B=0,20$, $x_C=0,70$
- (e) $x_A=0,20$, $x_B=0,40$, $x_C=0,40$
- (f) $x_A=0,30$, $x_B=0,60$, $x_C=0,10$

2. Vodný roztok jodu objemu 1 l o koncentraci $c=3,94 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} byl extrahován chloroformem. Vypočítejte, jaké množství jodu zůstane nevyextrahováno, jestliže provedeme extrakci jedenkrát 100 ml chloroformu, b) dvakrát po 50 ml chloroformu. Rozdělovací koeficient $K=120$.

6.5 Adsorpce

Na fázovém rozhraní (mezifázi) se může působením mezipovrchových sil zachycovat určitá látka ve vyšší koncentraci, než jakou má uvnitř fáze. Tento jev se nazývá **adsorpce**. Nejčastějšími případy adsorpce jsou adsorpce na mezifázi tuhá látka - plyn a tuhá látka - kapalina. Tuhou fází nazýváme **adsorbent** a látku zachycovanou na jeho povrchu z plynné nebo kapalné fáze **adsorbát**. Rozlišujeme mezi adsorpcí a absorpcí. Při absorpci se plyn rozpouští v celém objemu kondenzované fáze a chování takové soustavy popisuje Henryho zákon. Adsorbent musí mít co největší povrch. Např. 1 kg aktivního uhlí může mít povrch až několik km^2 . Jako adsorbenty se používají pórovité a práškové materiály. Dalšími příklady adsorbentů jsou silikagel, oxid hlinitý a zeolity. Připomeňme si také jiný

případ adsorpce, kterým je zachycování povrchově aktivních látek na mezifázi plyn - kapalina nebo kapalina - kapalina zmiňovaný již v kapitolách 2.3 a 2.5.

Podle povahy sil poutajících adsorbát na adsorbentu rozdělujeme adsorpci:

- **Fyzikální adsorpce** (fyzisorpce) - poutání van der Waalsovými silami; plyny se za těchto podmínek mohou poutat pouze při teplotách nižších než kritická teplota daného plynu. Interakce mají delší dosah, ale jsou slabé.
- **Chemická adsorpce** (chemisorpce) - adsorbát se poutá chemickými vazbami (obvykle kovalentními) a koordinační číslo adsorbentu se doplňuje na maximum. Proto je tento typ adsorpce o hodně silnější než předchozí. Částečně se může narušit chemická vazba mezi atomy v adsorbátu. Využívá se při heterogenní katalýze, například při hydrogenaci alkenů na Ni.

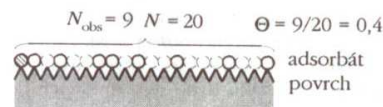
Vyjádření naadsorbovaného množství provádíme buď absolutně nebo relativně:

- a je látkové množství adsorbátu (mol) nebo hmotnost adsorbátu (g) naadsorbovaného na 1 g adsorbentu.
- v je objem plynu naadsorbovaného na 1 g adsorbentu přepočtený na normální podmínky ($T=273,15$ K, $p=101,3$ kPa).
- Θ je podíl obsazeného povrchu.

$$\Theta = N_{\text{obs}} / N$$

N_{obs} počet obsazených adsorpčních míst

N počet dostupných adsorpčních míst



Obr. 76 Podíl obsazeného povrchu

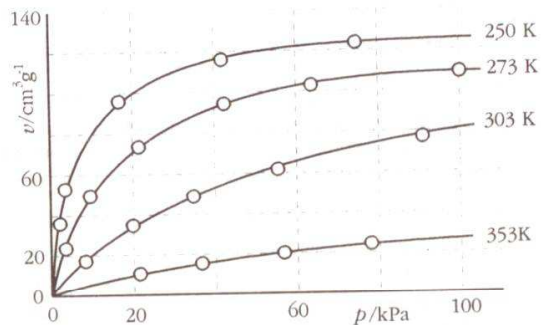
Podíl obsazeného povrchu se vyjadřuje z naadsorbovaného množství:

$$\Theta = \frac{a}{a_m} = \frac{v}{v_m}$$

Indexy m značí vyjádření maximálně naadsorbovatelného množství při plně obsazeném povrchu.

Adsorpční izoterm popisují závislost naadsorbovaného množství na tlaku (adsorpce plynu) nebo na koncentraci (adsorbce látky z roztoku) při stálé teplotě. Porovnáme-li experimentálně naměřené izotermy při různých teplotách, je zřejmé, že účinnější je adsorpce při nižších teplotách. To ukazuje na skutečnost, že adsorpce je exotermický děj. Je tomu tak proto, že se na teplo mění kinetická energie částic zachycovaných na povrchu adsorbentu a energie uvolňovaná při vysycování zbývajících vazebných sil v povrchu tuhé fáze. Množství uvolněného tepla slouží k základnímu testu na typ adsorpce. Hodnoty poklesu entalpie méně

negativní než -25 kJ mol^{-1} svědčí pro fyzikální adsorpci a negativnější než -40 kJ mol^{-1} pro chemickou adsorpci.



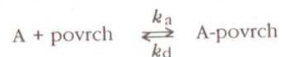
Obr. 77 Experimentální izotermy amoniaku na aktivním uhlí

Freundlichova adsorpční izoterma je empirický vztah pokrývající průběh experimentálních izoterm vyjádřený vztahem:

$$a = kp^{1/n}$$

k, n ... empirické konstanty pro daný adsorbent a adsorbát; k s rostoucí teplotou klesá, n je vždy větší než 1 a s rostoucí teplotou se blíží 1
 p parciální tlak adsorbátu

Langmuirova adsorpční izoterma byla odvozena na základě teoretických představ. Při odvození použijeme stejného myšlenkového postupu jako u odvození rovnovážné konstanty chemické reakce na základě kinetických úvah. Adsorpční rovnováha představuje dynamickou rovnováhu dvou protichůdných dějů adsorpce a desorpce, jejichž rychlosti se vyrovnaly.



k_a - rychlostní konstanta adsorpce

k_d - rychlostní konstanta desorpce

Rychlost adsorpce: $v_a = k_a \cdot \text{počet volných míst} \cdot p = k_a \cdot N(1-\Theta) \cdot p$

Rychlost desorpce: $v_d = k_d \cdot \text{počet obsazených míst} = k_d \cdot N \cdot \Theta$

$$v_a = v_d$$

$$k_a \cdot N(1-\Theta) \cdot p = k_d \cdot N \cdot \Theta$$

$$K = \frac{k_a}{k_d} = \frac{N\Theta}{N(1-\Theta)p} = \frac{\Theta}{(1-\Theta)p} \Rightarrow \Theta = \frac{Kp}{1+Kp}$$

Po dosazení za podíl obsazeného povrchu a vyjádření naadsorbovaného množství dostaneme výraz:

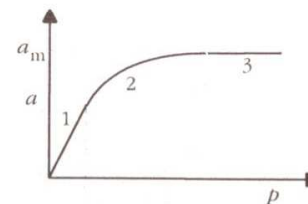
$$a = a_m \frac{Kp}{1+Kp}$$

K adsorpční koeficient (Pa^{-1}) (místo K se často značí písmenkem b)

Při **velmi nízkých tlacích** je $1 \gg Kp$. Proto lze ve jmenovateli součinn bKp zanedbat proti jedničce. Pak $a = a_m Kp$, což je rovnice přímky procházející počátkem (část izoterm 1).

Pro **střední tlaky** ponecháme rovnici beze změny (část izoterm 2).

Pro **velmi vysoké tlaky** je $Kp \gg 1$, kdy je povrch adsorbentu zcela obsazen. Proto ve jmenovateli zanedbáme jedničku proti Kp . Dostaneme $a = a_m$, což je rovnice vodorovné přímky. Rostoucí tlak (koncentrace) už nemá na další adsorpci vliv (část izoterm 3).



Obr. 78 Langmuirova adsorpční izoterma

- Pro adsorpci oxidu uhelnatého na určitém množství aktivního uhlí byly určeny konstanty Langmuirovy adsorpční izotermy při 273 K: $v_m = 110 \text{ cm}^3$ a $K = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$. Jaký objem oxidu uhelnatého se naadsorbuje na stejné množství aktivního uhlí, bude-li jeho tlak 80 kPa?

$$v = v_m \frac{Kp}{1+Kp} = 110 \text{ cm}^3 \frac{7,5 \cdot 10^{-6} \cdot 80000}{1 + 7,5 \cdot 10^{-6} \cdot 80000} = 41 \text{ cm}^3$$

Langmuirova izoterma předpokládá, že povrch adsorbentu může zaplnit adsorbát jen v jedné vrstvě částic. Pro případy vícevrstevné adsorpce se používají složitější vztahy. Z nich je používána nejvíce izoterma BET (Brunauerova-Emmettova-Tellerova).

Cvičení

- Nakreslete adsorpční izotermu, která je popsána v předchozím řešení pro tlaky do 100 kPa. Určete početně a graficky, kolik oxidu uhelnatého bude naadsorbováno při tlacích a) 25 kPa, b) 50 kPa.
- Adsorpce plynu při 25°C je popsána Langmuirovou adsorpční izotermou s $K = 0,85 \text{ kPa}^{-1}$. Vypočítejte tlak, při kterém bude podíl obsazeného povrchu a) 0,15, b) 0,95. c) Nakreslete průběh izoterm a diskutujte její jednotlivé části.