

MASARYKOVA UNIVERZITA

PEDAGOGICKÁ FAKULTA

katedra chemie

**Studijní materiál pro předmět fyzikální chemie
(Termodynamika, fázové a chemické rovnováhy)**

Příloha bakalářské práce

Brno 2008

Vedoucí práce: Mgr. Hana Cídllová, Dr.

Autor práce: Libuše Valentová

Obsah

Předmluva.....	4
2. Termodynamika	5
2.1 Enthalpie H.....	5
Zavedení enthalpie	5
Tepelná kapacita a molární tepelná kapacita	5
Termochemické zákony	6
2.2 Druhá věta termodynamická	9
2.3 Entropie S	9
Zavedení entropie	9
Spojení 1. a 2. věty termodynamické	10
2.4 Závislost entropie na stavových proměnných	10
2.5 Třetí věta termodynamická.....	12
2.6 Zavedení Gibbsovy energie G	13
2.7 Chemický potenciál	13
Zavedení chemického potenciálu	13
Význam chemického potenciálu	13
Výpočet chemického potenciálu	14
2.8 Kalorimetrie.....	16
3. Fázové rovnováhy	18
3.1 Podmínky rovnováhy v heterogenní soustavě.....	18
3.2 Fázové diagramy.....	19
Jednosložkové soustavy.....	19
Dvojsložkové soustavy	21
3.3 Soustavy s plynnou fází	22
Dokonale mísitelné kapaliny.....	22
Reálné soustavy	25
Nemísitelné kapaliny	26
Omezeně mísitelné kapaliny	27
Třísložkové soustavy	29
Typy adsorpce	30
Adsorpční izotermy	31
4. Chemické rovnováhy	33
4.1 Základní pojmy a vztahy	33
Podmínky ustálení chemické rovnováhy	33
Afinita Δ chemické reakce	33
Van't Hoffova reakční izoterma.....	33
Rovnováha v heterogenní reakční soustavě.....	34
4.2 Ovlivnění chemické rovnováhy(Le Chatelierův-Braunův princip akce a reakce)	34
Vliv teploty	34
Vliv tlaku	34
Vliv počátečního složení reakční směsi.....	34
Seznam konstant	35
Seznam obrázků.....	35

Předmluva

Tuto studijní pomůcku vytvořili jako součást své bakalářské, resp. diplomové práce studenti učitelství chemie na Pedagogické fakultě Masarykovy univerzity ve spolupráci s jejich vyučující. Pomůcka je určena především posluchačům učitelství chemie na Pedagogické fakultě Masarykovy univerzity jako podklad pro absolvování přednášek z předmětu Fyzikální chemie. Předpokládá se, že studenti si materiály před zahájením přednášek vytisknou a přinesou na přednášku, kde si do nich budou zapisovat poznámky, komentáře a vysvětlivky vyučujícího. Autoři nevyklučují ani jiný způsob využití studijní pomůcky, např. jako pomůcku pro rychlé zopakování učiva aj.

Studijní pomůcka obsahuje podklady pro následující oblasti fyzikální chemie:

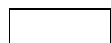
1. Skupenské stavy
2. Termodynamika
3. Fázové rovnováhy
4. Chemické rovnováhy
5. Reakční kinetika
6. Elektrochemie
7. Disperzní soustavy
8. Optické metody

Autoři upozorňují, že jejich cílem nebylo vytvořit ucelený výukový materiál obsahující souvislý výklad a vysvětlování. K tomu mají nadále sloužit kvalitní recenzované učebnice a osobní konzultace s vyučujícími. Pokud vytvořený materiál skutečně studentům jejich studium usnadní, bude jeho poslání splněno. Autoři současně prosí všechny čtenáře o laskavost, aby je upozornili na nalezené chyby a nepřesnosti, aby bylo možno je opravit.

Předem děkujeme.

Autoři

Formální poznámky k textu:



Důležitý vzorec nebo zákon určený k zapamatování.



Šedě podložené vztahy znamenají, že toto učivo bylo probráno dříve a zde se připomíná a využívá.

[p]

Hranatou závorkou kolem veličin jsou podle kontextu označeny buď jednotky dané veličiny, nebo informace, že v konkrétním vztahu nebo grafu je tato veličina pokládána za konstantní.

2. Termodynamika

2.1 Enthalpie H

Zavedení enthalpie

Chemické reakce často probíhají za konstantního tlaku (atmosférického). Uvažujme tedy izobarický děj:

$$\begin{array}{ll}
 \text{1VTD:} & dU = dQ - dW \quad / \quad dW = -pdV \\
 & dU = dQ - pdV \quad / \quad [p] \Rightarrow dp = 0 \Rightarrow V dp = 0 \\
 & dU = dQ - \underbrace{(pdV + Vdp)}_{d(pV)} \quad [p] \\
 & dU = dQ - d(pV) \quad [p] \quad \begin{array}{l} dQ \dots \text{teplo systému dodané} \\ d(pV) \dots \text{práce systémem vykonaná} \\ \text{při izobarickém ději} \end{array} \\
 & dQ = dU + d(pV) \quad [p]
 \end{array}$$

Nyní $dQ [p]$ označíme dH : $dH = dU + d(pV)$

$$H = U + pV \quad (2.1)$$

Teplo systému dodané při izobarickém ději nazýváme entalpie H. Je to termodynamická funkce.

$\Delta H < 0$... soustava teplo uvolňuje (**exotermní** děj)

$\Delta H > 0$... soustava teplo přijímá (**endotermní** děj)

Tepelná kapacita a molární tepelná kapacita

Tepelná kapacita C_p (C_v)

= teplo potřebné k ohřátí látky o 1°C (1K)

a) za $[p]$: $C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_p$ neboť $Q[p]$ je H

b) za $[V]$: $C_v = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_v$ 1VTD: $dU = dQ + dW$
0 za $[V]$

Molární tepelná kapacita C_{V_m} (C_{p_m})

= tepelná kapacita vztažená na 1 mol látky

$$C_{p_m} = \frac{C_p}{n} = \left(\frac{\delta H_m}{\delta T} \right)_p$$

$$C_{V_m} = \frac{C_v}{n} = \left(\frac{\delta U_m}{\delta T} \right)_v$$

$$\text{Obdobně: } U_m = \frac{U}{n}$$

$$H_m = \frac{H}{n}$$

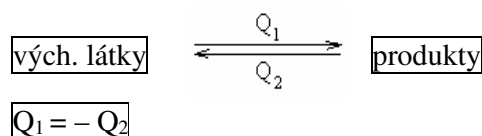
$$V_m = \frac{V}{n}$$

$$\text{Platí: } C_{p_m} - C_{V_m} = R$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \chi$$

Symbolem χ je značena Poissonova konstanta (adiabatický děj).**Termochemické zákony****1. termochemický zákon**

(Lavoisier, Laplace 1780)

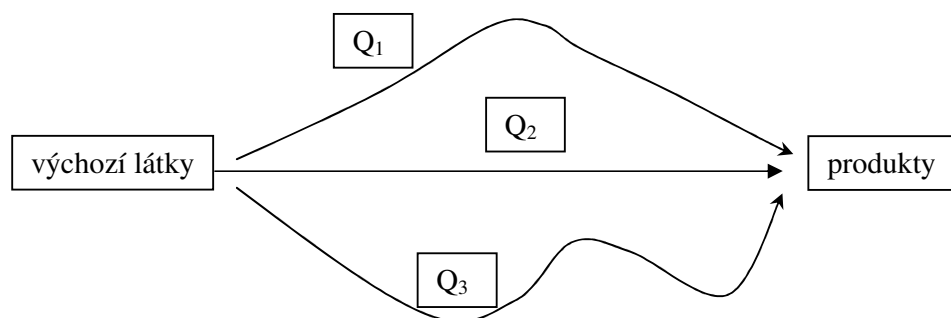


(2. 2)

Reakční teplo přímé a zpětné reakce je až na znaménko stejné.

2. termochemický zákon

(Hess 1840)

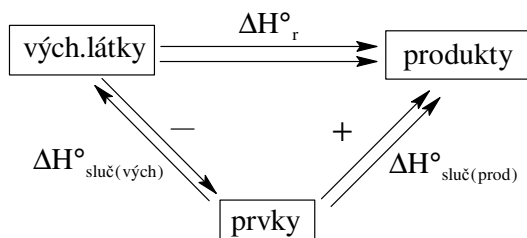
Celkový tepelný efekt chemické reakce je stejný pro všechny cesty od výchozích látek k produktům. $Q_1 = Q_2 = Q_3 = \dots$

Aplikace termochemických zákonů na výpočet reakčního tepla reakce

a) ze slučovacíh tepel (enthalpie) látek $\Delta H^\circ_{\text{sluč}}$

$\Delta H^\circ_{\text{sluč}}$... enthalpie odpovídající vzniku 1 mol látky z prvků za

standardních podmínek = 25 °C, 101325 Pa. Prvky mají $\Delta H^\circ_{\text{sluč}} = 0$

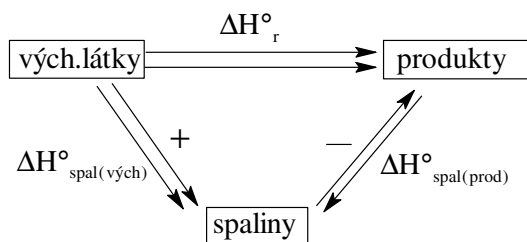


$$\Delta H^\circ_r = -\Delta H^\circ_{\text{sluč(vých)}} + \Delta H^\circ_{\text{sluč(prod)}}$$

(2. 3)

b) ze spalných tepel (enthalpií) látek $\Delta H^\circ_{\text{spal}}$

$\Delta H^\circ_{\text{spal}}$...enthalpie odpovídající dokonalému spálení 1 mol látky v čistém O₂
(vzniká: CO₂, H₂O, SO₂, NO₂, P₄O₁₀,...)



$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_{\text{spal(vých)}} - \Delta H^\circ_{\text{spal(prod)}}$$

(2. 4)

Hodnota $\Delta H^\circ_{\text{spal}}$ je vztažena na standardní podmínky. Hodnotu ΔH_r platnou pro jinou teplotu

lze vypočítat pomocí **Kirchhoffovy rovnice**: $\left(\frac{\delta H_r}{\delta T}\right)_p = \Delta C_{\text{pm}}$ diferenciální tvar

$$\Delta H_{r_2} - \Delta H_{r_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{\text{pm}} dT$$

...integrální tvar

(2. 5)

ΔC_{pm} je rozdíl molárních tepelných kapacit produktů a výchozích látek. Typ kapacity závisí na teplotě.

2. Termodynamika



A, B, C, D..... symboly látek

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ stochiometrické koeficienty

$$\text{Pak: } \Delta C_{\text{pm}} = \gamma C_{\text{pm}}(\text{C}) + \delta C_{\text{pm}}(\text{D}) - \alpha C_{\text{pm}}(\text{A}) - \beta C_{\text{pm}}(\text{B})$$

Příklad: kap. II/př. 7¹

Pro reakci $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ je při 273K $\Delta H_r = -91,66 \text{ kJmol}^{-1}$. Vypočítejte jaká je ΔH_r při 473K, je-li ve sledovaném rozsahu teplot molární tepelná kapacita:

$$\Delta C_{\text{pm}}(\text{N}_2) = 27,27 + 5,22 \cdot 10^{-3}T - 0,0042 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta C_{\text{pm}}(\text{H}_2) = 29,04 - 0,836 \cdot 10^{-3}T + 2,01 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta C_{\text{pm}}(\text{NH}_3) = 25,87 + 32,55 \cdot 10^{-2}T - 3,04 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$$

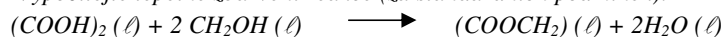
Řešení:

$$\begin{aligned} \Delta H_r(473) - \Delta H_r(273) &= \int_{273}^{473} [2 \cdot C_{\text{pm}}(\text{NH}_3) - C_{\text{pm}}(\text{N}_2) - 3 \cdot C_{\text{pm}}(\text{H}_2)] dT = \\ &= 2 \int_{273}^{473} (25,87 + 32,55 \cdot 10^{-2}T - 3,04 \cdot 10^{-6}T^2) dT - \\ &\quad - \int_{273}^{473} (27,27 + 5,22 \cdot 10^{-3}T - 0,0042 \cdot 10^{-6}T^2) dT - \\ &\quad - 3 \int_{273}^{473} (29,04 - 0,836 \cdot 10^{-3}T + 2,01 \cdot 10^{-6}T^2) dT = \\ &= 2(15\,770,46 - 8\,254,85) - (13\,482,49 - 7\,639,20) - 3 \cdot (13\,713,30 - 7910,40) = \\ &= -8\,221 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H_r(473) = -8\,221 + (-91\,660) = -99\,880 \text{ Jmol}^{-1}$$

Příklad: kapitola II/př. 10

Vypočítejte tepelné zbarvení reakce (za standardních podmínek):



K výpočtu využijte spalných tepel: látka $\Delta H_{\text{spal}}^\circ$ (kJmol⁻¹)

CH_2OH	-726,10
(COOCH_2)	-1678,91
$(\text{COOH})_2$	-251,63

Řešení:

$$\Delta H_r = \Delta H_{\text{spal}}(\text{vých}) - \Delta H_{\text{spal}}(\text{prod}) = (-251,63) + 2(-726,10) - (-1678,91)$$

$$\Delta H_r = -24,92 \text{ kJmol}^{-1}$$

¹ Příklady jsou převzaty ze skript KIŠOVÁ L., TRNKOVÁ L.: Příklady z fyzikální chemie. PřF MU, Brno 1991.

2.2 Druhá věta termodynamická

Clausius (1850):

- a) Teplo nemůže přecházet samovolně z tělesa chladnějšího na teplejší.
- b) Jen část tepla odebraného teplejší lázni se dá přeměnit v práci. Zbytek je odevzdán chladnější lázni.

Thomson (1851):

Nelze sestavit periodicky pracující stroj, který by konal práci na úkor tepla odebíraného jinému tepelnému rezervoáru

Carnotův cyklus (1824): Vacík², str.202

Carnotův teorém: Ze všech tepelných strojů pracujících mezi určitou dvojicí teplot (T_1 , T_2) je nejúčinnější ten, který vykonává děje vratné. Všechny stroje pracující vratně mezi stejnou dvojicí teplot mají stejnou účinnost.

$$\eta = \frac{\text{strojem vykonaná práce}}{\text{strojem přijat teplo}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad T_2 > T_1$$

Clausiova nerovnost: $\int \frac{dQ}{T} \leq 0$... Matematická formulace 2. věty termodynamické

$$\text{Tedy: } \int_{\text{rev}} \frac{dQ}{T} = 0$$

Z matematiky: Kruhový integrál úplných diferenciálů je roven nule. Je tedy výraz $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ úplným diferenciálem stavové funkce zvané **entropie S**.

2.3 Entropie S

Zavedení entropie

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (2.6)$$

Lze dokázat, že: $\Delta S \geq 0$

Entropie izolované soustavy při nevratných dějích vždy roste.

Termodynamická soustava bez vnějších zásahů samovolně směřuje do rovnováhy. Přitom entropie roste. Až soustava rovnováhy dosáhne, přestane se entropie měnit.

(2.7)

² VACÍK, J., et. al. *Přehled středoškolské chemie*. 2. vydání. Praha. SPN, 1999, 368m s. ISBN 80-7235-108-7.

2. Termodynamika

Entropie – míra neuspořádanosti systému
– míra pravděpodobnosti daného uspořádání systému

Boltzmann (1896): $S = k \ln P$ (2. 8)

P.....termodynamická pravděpodobnost – udává kolika různými způsoby z hlediska mikroskopického uspořádání částic lze realizovat daný stav soustavy.

$$k = \frac{R}{N_A} \dots \text{Bolzmanna konstanta} \quad (2. 9)$$

Spojení 1. a 2. věty termodynamické

Reversibilní děj: $dU = dQ_{\text{rev}} + dW$ (1. VTD)

$$\begin{array}{ccc} dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} & \begin{array}{c} \downarrow \\ \downarrow \end{array} & dW = -pdV \\ \hline dU = TdS - pdV & & \end{array} \quad (2. 10)$$

Definice enthalpie: $dH = dU + d(pV) = \underbrace{(TdS - pdV)}_{dU} + \underbrace{(pdV - Vdp)}_{d(pV)}$

$$dH = TdS + Vdp \quad (2. 11)$$

2.4 Závislost entropie na stavových proměnných

Změna entropie při fázovém přechodu ($T = \text{konst.}$)

$$S_2 - S_1 = \frac{\Delta H_f}{T} \quad \Delta H_f \dots \text{skupenské teplo dané fázové přeměny}$$

Vratné děje

a) Změna entropie s teplotou (doporučený př. 23/II³)

α) [p] – při konstantním tlaku

$$dS = \frac{dQ_p}{T} = \left[C_p = \frac{dQ_p}{dT} \right] = \frac{C_p dT}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

$$\text{pokud } C_p \neq f(T): \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = C_p [\ln T]_{T_1}^{T_2} = C_p (\ln T_2 - \ln T_1) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

³ Příklady jsou převzaty ze skript KIŠOVÁ L., TRNKOVÁ L.: Příklady z fyzikální chemie. PřF MU, Brno 1991.

β) [V] – při konstantním objemu

$$dS = \frac{dQ_v}{T} = \frac{C_v dT}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (= C_v \ln \frac{T_2}{T_1}) \text{ pokud } C_v \neq f(T)$$

b) Změna entropie s objemem (při $T = \text{konst.}$)

$$dQ = dU + pdV = \underbrace{C_v dT}_{C_v = \frac{dU}{dT}} + pdV \quad \leftarrow \begin{array}{l} pV_m = RT \\ p = \frac{RT}{V_m} \end{array}$$

$$[T] \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dQ = \frac{RT}{V_m} dV \quad dS_m = \frac{dQ_m}{T} = \frac{RT}{V_m} dV \cdot \frac{1}{T} = \frac{R}{V_m} dV$$

$$S_{m_2} - S_{m_1} = \int_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} \frac{R}{V_m} dV = R \ln \frac{V_{m_2}}{V_{m_1}}$$

c) Fázový přechod

$$S_{m_2} - S_{m_1} = \frac{\Delta H_{mf}}{T} \quad \Delta H_{mf} \dots \text{molární teplo příslušné fázové přeměny}$$

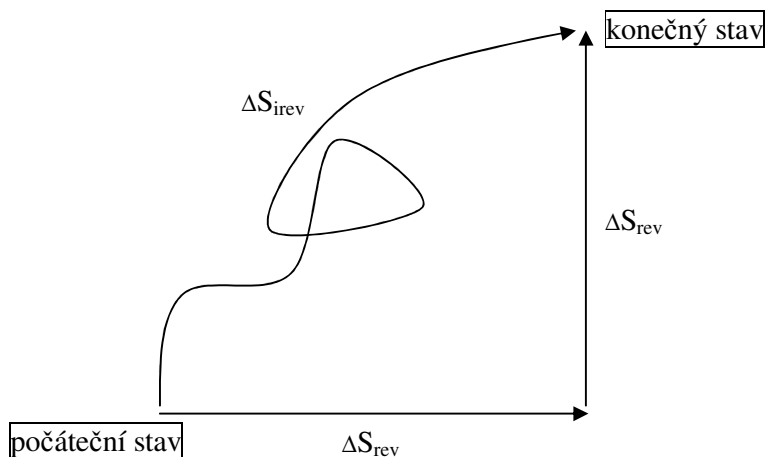
d) Změna teploty a objemu současně

$$S_{m_2} - S_{m_1} = C_{mV} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_{m_2}}{V_{m_1}}$$

Nevratné děje

$$\Delta S_{\text{irev}} = \Delta S_{\text{rev1}} + \Delta S_{\text{rev2}}$$

$$\text{Obecně: } \Delta S_{\text{irev}} = \sum_i \Delta S_{\text{rev } i}$$



Obr. 2. 1: Postup výpočtu změny entropie při nevratných dějích.

2.5 Třetí věta termodynamická

Planck: Entropie každé kondenzované čisté fáze s s klesající teplotou blíží k nule.

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

Konečným počtem operací nelze ochladit těleso na absolutní nulu.

Z výše uvedené třetí věty termodynamické plyne, že entropie je jediná stavová funkce, jejíž absolutní hodnotu je možno zjistit (a to ne změřit, ale jen spočítat). Příklad takového výpočtu viz níže.

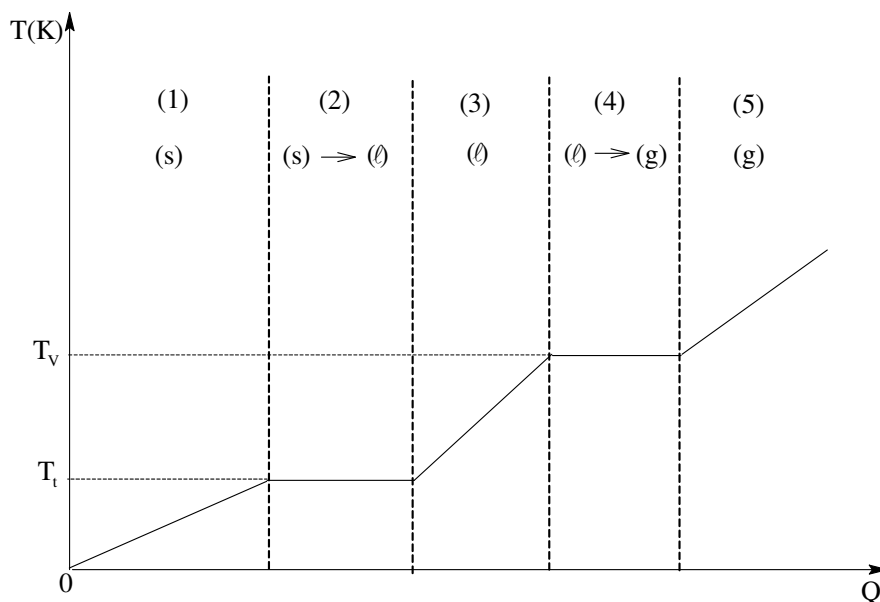
Příklad:

Vypočtěte entropii vodní páry při 115°C.

Řešení:

$$S_{mT} = \int_0^{273,15} \underbrace{\frac{C_{mp}(s)}{T}}_{(1)} dT + \underbrace{\frac{\Delta H_{m \text{ tání ledu}}}{273,15}}_{(2)} + \int_{273,15}^{373,15} \underbrace{\frac{C_{mp}(\ell)}{T}}_{(3)} dT + \underbrace{\frac{\Delta H_{m \text{ varu vody}}}{373,15}}_{(4)} + \int_{373,15}^{488,15} \underbrace{\frac{C_{mp}(g)}{T}}_{(5)} dT$$

- | | | |
|--------|---|------------------------------|
| (1)... | Zahřátí tuhé látky z 0 K na teplotu tání (T_t) | (s) |
| (2)... | Změna skupenství tuhého na kapalné při teplotě tání | (s) \rightarrow (ℓ) |
| (3)... | Zahřátí kapalné látky z T_t na T_v (teplota varu) | (ℓ) |
| (4)... | Změna skupenství kapalného na plynné při teplotě varu | (ℓ) \rightarrow (g) |
| (5)... | Zahřátí plynné látky z T_v na zvolenou teplotu T | (g) |



Obr. 2. 2: Přeměna skupenství látky.

2.6 Zavedení Gibbsovy energie G

Uvažujme izotermicko-izobarický děj. Zajímá nás rozdělení práce vykonané soustavou na objemovou

(W_{obj} ...souvisí se změnou objemu systému) a neobjemovou (W^* ...např. práce elektrická)

Maximální neobjemová práce, kterou systém může při izotermicko-izobarickém ději odevzdat do okolí, je rovna úbytku Gibbsovy energie G.

$$dG = dH - d(TS)$$

$$G = H - TS \quad (2.12)$$

$$\Delta G \leq 0 [p, T]$$

Gibbsova energie izolované termodynamické soustavy samovolně klesá tak dlouho, až soustava dosáhne rovnováhy. V rovnováze se Gibbsova energie nemění.

2.7 Chemický potenciál

Zavedení chemického potenciálu

Dosud uvedené vztahy platily pro uzavřené soustavy (tj. pro soustavy o stálém složení).

Otevřená soustava: Změnami složení otevřené soustavy jsou způsobeny změny její vnitřní energie.

$$\mu_i = \left(\frac{\delta U}{\delta n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad (2.13)$$

S..... entropie soustavy

V..... objem soustavy

μ_i chemický potenciál i-té složky (intenzivní veličina)

n_j látková množství všech složek kromě i-té

δU vnitřní energie

δn_i látkové množství i-té složky

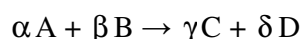
Význam chemického potenciálu

Fázové rovnováhy

Za rovnováhy je chemický potenciál každé látky ve všech fázích stejný. Pokud chemický potenciál není stejný, snaží se soustava rovnováhy dosáhnout. např. difúzí, odpařováním, ...

Chemické rovnováhy:

Afinita (= ochota probíhat) chemické reakce:



$$\bar{A} = -(\gamma \mu_C + \delta \mu_D - \alpha \mu_A - \beta \mu_B)$$

Reakce samovolně běží na tu stranu, kde $\bar{A} > 0$ tak dlouho, dokud \bar{A} neklesne na nulovou hodnotu (tj. dokud soustava nedosáhne rovnováhy).

Výpočet chemického potenciálu**Chemický potenciál ideálního plynu**

$$\mu = \mu^\circ + R T \ln p \quad (2. 14)$$

μ°standardní chemický potenciál. Závisí na teplotě, nezávisí na tlaku. Je roven chemickému potenciálu ideálního plynu při jednotkovém tlaku (v tomto případě)

T(K)... termodynamická teplota

R.....univerzální plynová konstanta

p..... tzv. relativní tlak. Např. podíl $\frac{P_{\text{skuteč.}}}{P_{\text{standardní}}}$

Chemický potenciál reálného plynu

Využijeme fugacitu f (fugacita = korigovaný tlak). Zavedena v kapitole Skupenské stavy látek.

$$\mu = \mu^\circ + R T \ln f_i \quad (2. 15)$$

μ°chemický potenciál reálného plynu při jednotkové fugacitě

Chemický potenciál složky ideální směsi (v libovolné fázi)

$$\mu_i = \mu_i^* + R T \ln x_i \quad (2. 16)$$

x_imolární zlomek i-té složky

μ_i^*chemický potenciál čisté i-té složky

Chemický potenciál složky reálné směsi

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R T \ln f_i \quad (2.17)$$

Zavádíme **aktivitu** a_i :

$$f_i = f_i^* a_i \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (2.18)$$

f_i fugacita i-té složky
 f_i^* fugacita čisté i-té složky
 a_i aktivita i-té složky (bezrozměrná)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R T \ln(f_i^* a_i)$$

$$\mu_i = \underbrace{\mu_i^\circ + R T \ln f_i^*}_{\mu_i^*} + R T \ln a_i$$

$$\mu_i = \mu_i^* + R T \ln a_i \quad (2.19)$$

 μ_i^* chemický potenciál i-té složky o jednotkové aktivitě

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (2.20)$$

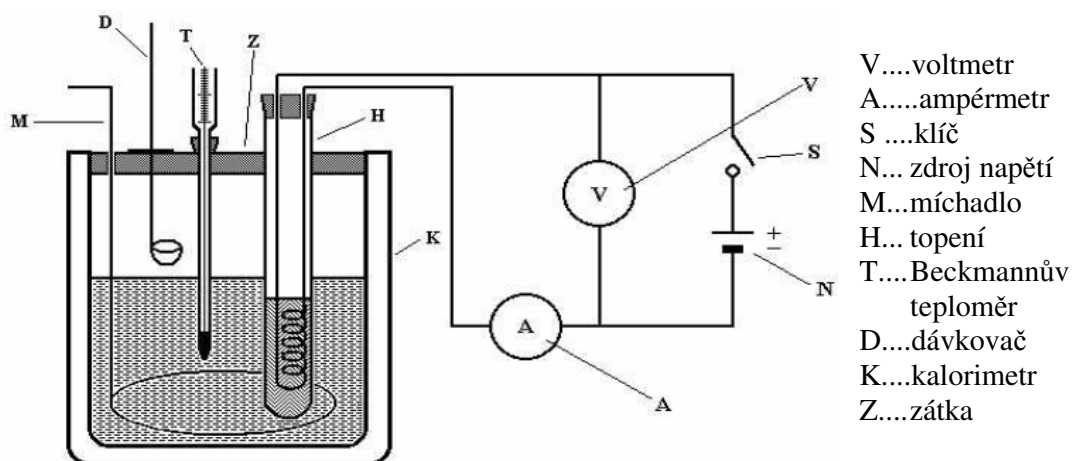
c_i molární koncentrace látky v roztoku
 γ_iaktivitní koeficient

Je-li c_i malé (zředěný roztok) je $\gamma_i \rightarrow 1$, proto pro zředěné roztoky platí $a_i \cong c_i$

2.8 Kalorimetrie

= věda zabývající se měřením tepelných efektů nejrůznějších dějů.

Kalorimetr = přístroj pro měření kalorimetrických dat. (konstrukčně složitý ⇒ v laboratorním cvičení improvizace – termoska + doplňující vybavení).



Obr. 2. 3: Improvizované zařízení pro měření kalorimetrických dat ve školní laboratoři.

Obecná kalorimetrická rovnice:

$$Q_1 = Q_2$$

(2. 21)

Q₁...teplo soustavě dodané
 Q₂...teplo soustavou přijaté

$$Q_T = c m \Delta T \quad (2.22)$$

$$Q_T = C_{mp} n \Delta T$$

Q_Tteplo potřebné na ohřátí látky v daném skupenství

cměrné teplo $[c] = \text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$

m hmotnost

ΔT změna termodynamické teploty

C_{mp}molární teplo

n látkové množství

$$Q_f = \Delta H_f m$$

$$Q_f = \Delta H_{mf} n$$

(2.23)

Q_fteplo potřebné na změnu skupenství

ΔH_f měrné skupenské teplo $[\Delta H_f] = \text{Jkg}^{-1}$

Jouleův – Lenzův zákon:

$$Q_E = U I \Delta t$$

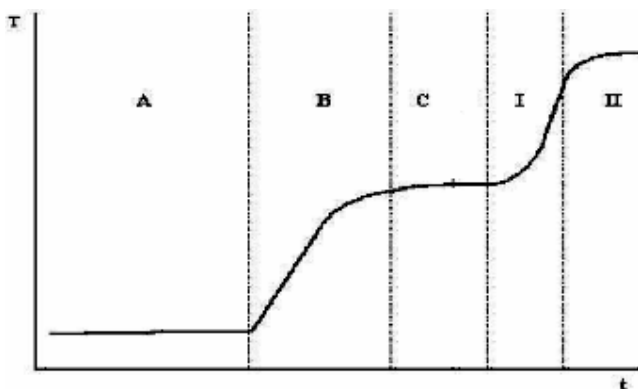
(2.24)

Q_Eteplo dodané soustavě ve formě elektrické práce

U napětí $[U] = \text{V}$

I proud $[I] = \text{A}$

Δtčas $[\Delta t] = \text{s}$



Obr. 2. 4: Schematické znázornění závislosti teploty T na čase t při kalorimetrickém měření.

A..... samovolné změny teploty uvnitř kalorimetru způsobené případnou tepelnou výměnou s okolím a manipulací obvodem při kontrole správnosti zapojení

B..... vzrůst teploty soustavy v důsledku probíhající chemické reakce

C..... ustalování teploty po ukončení reakce

I..... zahřívání soustavy během sepnutí elektrického obvodu

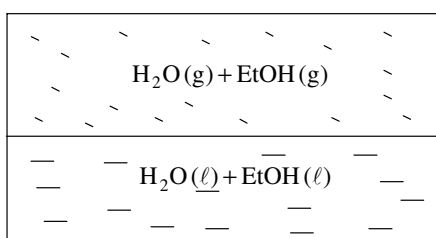
II..... ustalování teploty po rozpojení elektrického obvodu

3. Fázové rovnováhy

3.1 Podmínky rovnováhy v heterogenní soustavě

- 1) Tepelná rovnováha (stejná teplota ve všech fázích)
- 2) Mechanická rovnováha (stejný tlak ve všech fázích)
- 3) Chemická rovnováha (látkové složení soustavy se nemění)
- 4) Termodynamická rovnováha (Gibbsova energie se nemění \Rightarrow chemický potenciál každé složky musí být stejný ve všech fázích)

Příklad: Chemické potenciály složek



Řešení:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\ell)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$$

$$\mu_{\text{EtOH}(\ell)} = \mu_{\text{EtOH}(\text{g})}, \text{ ale}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} \neq \mu_{\text{EtOH}}$$

Obr. 3. 1: Složky, fáze, skupenství

Pro soustavu v rovnováze platí **Gibbsův fázový zákon (GFZ)**: $v + f = s + 2$ (3.1)

v počet stupňů volnosti soustavy

$v = 0$...invariantní soustava

$v = 1$...univariantní soustava

$v = 2$...divariantní soustava

f počet fází v soustavě ($f \geq 1$)

s počet složek v soustavě ($s \geq 1$)

Při termodynamickém ději se může měnit tlak, teplota, koncentrace složek v jednotlivých fázích. Počet těchto veličin, které je možno nezávisle na sobě měnit tak, aby se zachoval počet fází v soustavě, se nazývá **počet stupňů volnosti**.

Počet složek = minimální počet čistých látek, jichž je třeba k realizaci kterékoli z přítomných fází heterogenní soustavy.

Příklad:

Určete počet složek soustavy obsahující CaCO_3 , CaO , CO_2 .

a) obsahuje-li soustava 7 mol CaCO_3 , 1 mol CaO , 1 mol CO_2

b) obsahuje-li soustava 7 mol CaCO_3 , 2 mol CaO , 1 mol CO_2

Řešení:

CaO a CO_2 v molárním poměru 1:1 je možno získat rozkladem: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

ad a) soustava má 1 složku (CaCO_3). CaO a CO_2 mohou vzniknout rozkladem CaCO_3 .

ad b) soustava má 2 složky (CaCO_3 , CaO). 1 mol CaO a 1 mol CO_2 vzniknou rozkladem CaCO_3 . Nadbytečný 1 mol CaO byl soustavy přidán jako další složka.

Fázové přeměny jsou fyzikální děje vyznačující se diskontinuální změnou některé vlastnosti soustavy, k níž dochází při přesně definovaných hodnotách teploty a tlaku.

Klasifikace fázových přechodů (přeměn):

1. prvního řádu (= přeměny skupenských stavů $(g) \rightarrow (\ell)$, $(\ell) \rightarrow (s)$, $(s) \rightarrow (g)$,...)
2. druhého řádu (= např. změna alotropické modifikace, změna krystalografické soustavy, ztráta ferromagnetismu při Curieově teplotě,...)

3.2 Fázové diagramy

Jednosložkové soustavy

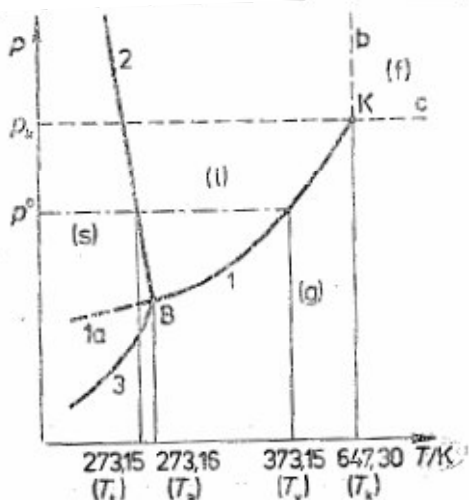
Fázové diagramy jednosložkových soustav

$$v + f = s + 2 \quad (\text{GFZ})$$

$$s = 1 \Rightarrow v + f = 3 \Rightarrow 3 \text{ možnosti: } \begin{array}{l} v = 0 \wedge f = 3 \\ v = 1 \wedge f = 2 \\ \boxed{v = 2} \wedge f = 1 \end{array}$$

\Rightarrow potřebujeme dvojrozměrný diagram

Fázový diagram vody



- B..... trojný bod ($v = 0$, $f = 3$)
 K.....kritický bod (p_K , T_K)
 T_t , T_B , T_v , T_k ...teplota tání, varu, kritická a teplota trojného bodu
 Křivka: 1..... vypařování (kondenzace)
 2.....tání (tuhnutí)
 3..... sublimace (desublimace)
 1a.....metastabilní rovnováha s přechlazenou vodou $(g) \rightleftharpoons (\ell)$
 b, c.....ohraničují fluidní oblast
 $p^\circ = 101,325 \text{ kPa}$

Obr. 3. 2: Fázový diagram vody.

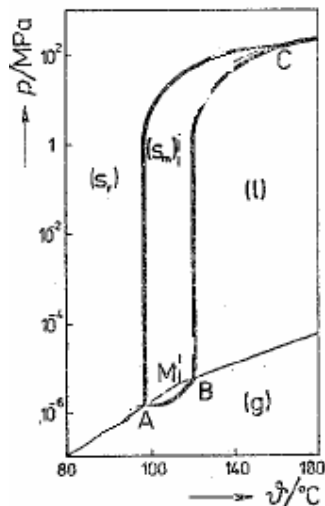
Všechny tři křivky rozdělují rovinu na čtyři oblasti:

- (s)..... pevné skupenství
 (ℓ).....kapalina
 (f)..... fluidní oblast
 (g).....plyn

Fluidní stav: Nelze rozlišit kapalný a plynný stav a ani přechod do této oblasti není spojen se vznikem viditelného rozhraní.

Poznámka: Fázový diagram vody je ve skutečnosti složitější, existuje 6 krystalických forem ledu.

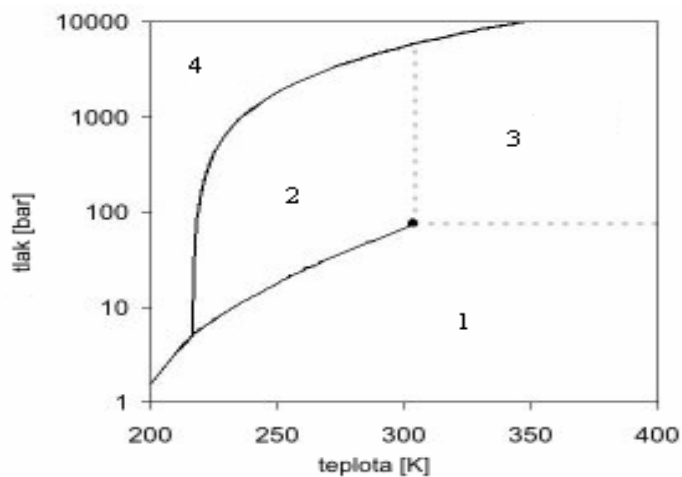
Fázový diagram síry



- A, B, C.....trojné body
- (s_r).....oblast síry kosočtverečné
- (s_m).....oblast síry jednoklonné
- M.....bod metastabilní rovnováhy mezi sírou kosočtverečnou, kapalnou a parami

Obr. 3. 3: Fázový diagram síry.

Fázový diagram oxidu uhličitého



- 1.....plynný CO₂
- 2.....kapalný CO₂
- 3.....fluidní oblast
- 4.....tuhý CO₂, tzv. „suchý led“

Obr. 3. 4: Fázová diagram CO₂.

Rovnováha mezi dvěma fázemi

Clapeyronova rovnice (platí pro všechny fázové přeměny)

$$\text{Izobarický vratný děj: } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad (3.2)$$

ΔH_m molární enthalpie příslušné fázové přeměny
 ΔV_m změna molárního objemu při fázové přeměně
 p tlak
 T teplota

Je-li jedna fáze plynná, lze Clapeyronovu rovnici zjednodušit. Výsledkem je Clausiova-Clapeyronova rovnice. Ta platí pouze pro rovnováhy mezi dvěma fázemi, z nichž jedna je plynná.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Clausiova-Clapeyronova rovnice} \quad (3.3)$$

$$\log \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_m}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \dots \text{starší verze Clausiovy-Clapeyronovy rovnice} \quad (3.4)$$

Dvojsložkové soustavy

Mísitelnost složek:

- neomezená (plyny, některé kapaliny a pevné látky)
- omezená (vody – olej)
- složky prakticky nemísitelné (voda – rtuť)

Způsob znázorňování fázových diagramů

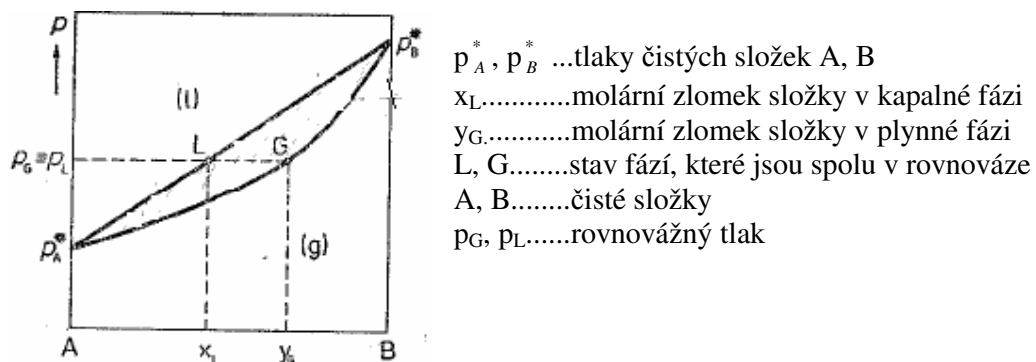
$$\left. \begin{array}{l} \text{GFZ: } v + f = s + 2 \\ s = 2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} v + f = 4 \Rightarrow v = 0 \wedge f = 4 \\ v = 1 \wedge f = 3 \\ v = 2 \wedge f = 2 \\ \boxed{v = 3} \wedge f = 1 \end{array}$$

Byl by potřeba 3 rozměrný diagram (neboť $v \leq 3$). Obtížné znázorňování, užívají se plošné řezy (izotermické nebo izobarické).

3.3 Soustavy s plynnou fází

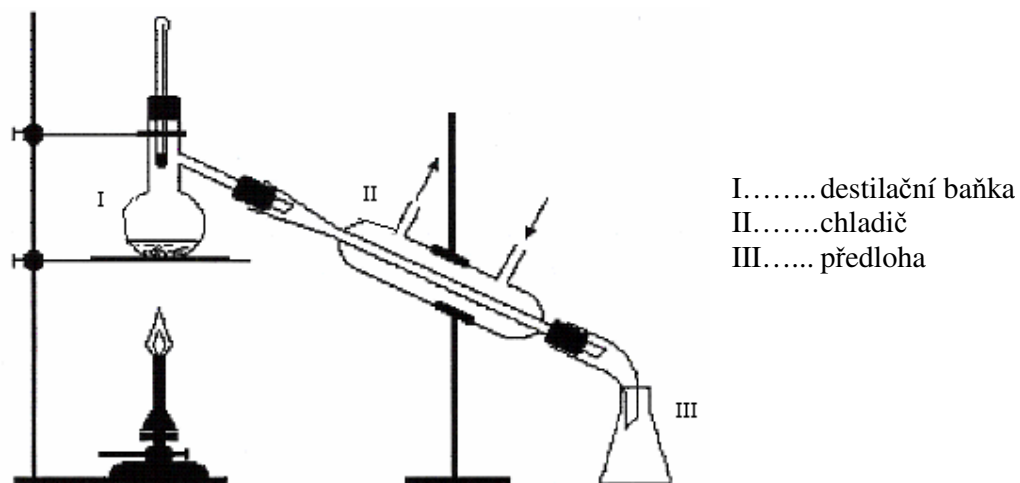
Dokonale mísitelné kapaliny

Ideální soustavy

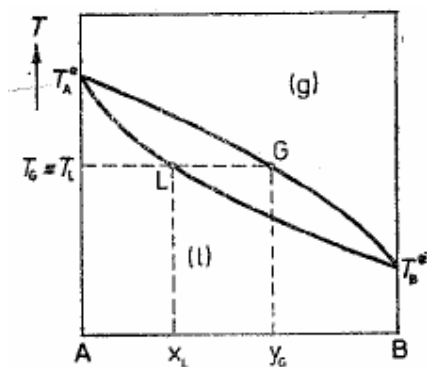


Obr. 3. 5: Izotermický fázový diagram dvousložkové ideální soustavy.

Při dané teplotě T je kapalina charakterizovaná složením x_L uvedena do varu při tlaku p . Páry mají složení y_G . Pokud je chladičem odváděna do předlohy, mění se postupně složení roztoku v destilační baňce (obohacení méně těkavou složkou).



Obr. 3. 6: Destilační aparatura pro destilaci s vodí parou.



T_A^*, T_B^* teploty varu čistých složek A, B
 x_Lmolární zlomek složky v kapalně fázi
 y_Gmolární zlomek složky v plynné fázi
 L, G.....rovnovážný stav fází,
 A, B.....čisté složky

Obr. 3. 7: Izobarický fázový diagram dvousložkové ideální soustavy.

Při daném tlaku p je kapalina charakterizovaná složením x_L uvedena do varu při teplotě T . Páry pak mají složení y_G . Jsou-li páry odváděny do předlohy, mění se složení destilovaného roztoku (v destilační baňce roste koncentrace méně těkavé složky).

Rozpustnost plynů v kapalinách

Henryho zákon: $p_B = k_H \cdot x_B$ (3. 5)

k_H ...konstanta úměrnosti (Henryho konstanta)
 p_B ...parciální tlak plynné složky B nad roztokem
 x_B ...molární zlomek látky B v roztoku

Rozpustnost plynu v kapalině, s níž nereaguje, je přímo úměrná parciálnímu tlaku plynu nad roztokem

Raoultův zákon: $p_A = p_A^* \cdot x_A$ (3. 6)

Tlak par kterékoliv složky nad ideálním roztokem je úměrný jejímu molárnímu zlomku v roztoku. Konstanta úměrnosti je tlak par této složky v čistém stavu a při téže teplotě.

Koligativní vlastnosti – roztoky netěkavých látek

= takové vlastnosti roztoků, které nezávisí na kvalitě rozpuštěné látky, ale jen na jejím množství. Jde o:

- 1) snížení tlaku nasycených par rozpouštědla nad roztokem (zvýšení teploty varu, snížení teploty tuhnutí roztoku)
- 2) osmotický tlak

Tyto jevy nastanou při splnění dvou podmínek:

- a)rozpuštěná látka je netěkavá (tj. nepřispívá k tlaku par nad roztokem)
- b)mezi rozpouštědlem a látkou nesmí probíhat chemická reakce
- c)efekty v tomto případě nastanou,ale rozpuštěná látka v roztoku nedisociuje (jde o roztok neelektrolytů)

Nad roztokem netěkavé látky dochází ke snížení tlaku par ve srovnání s tlakem par nad čistým rozpouštědlem.

Ebulioskopický efekt

= zvýšení teploty varu roztoků netěkavých látek ve srovnání s čistým rozpouštědlem.

$$\Delta T_v = m_B \cdot K_e \quad (3.7)$$

$$\Delta T_v = T_v - T_v^*$$

T_v teplota varu roztoku

T_v^* teplota varu čistého rozpouštědla

m_B molární koncentrace netěkavé látky v roztoku

K_e ebulioskopická konstanta

Kryoskopický efekt

= snížení teploty tuhnutí roztoků netěkavých látek ve srovnání s čistým rozpouštědlem.

$$\Delta T_t = m_B \cdot K_k \quad (3.8)$$

$$\Delta T_t = T_t^* - T_t$$

T_t^* teplota tuhnutí čistého rozpouštědla

T_t teplota tuhnutí roztoku

K_k kryoskopická konstanta

m_B molární koncentrace netěkavé látky v roztoku

Využití ebulioskopického a kryoskopického efektu

Stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky (M můžeme měřit i pomocí osmotického tlaku).

$K_k > K_e \Rightarrow$ kryoskopie je citlivější metoda než ebulioskopie. Kryoskopie je téměř nezávislá na změnách atmosférického tlaku (ebulioskopie: $T_v = f(p)$). Při ebulioskopii hrozí větší nebezpečí tepelného poškození rozpuštěné látky nebo její chemická reakce a rozpouštědlem.

Osmotický tlak π

Jestliže oddělíme roztok od rozpouštědla polopropustnou membránou (propouští molekuly rozpouštědla, ale ne rozpouštěné látky), bude rozpouštědlo samovolně vnikat do roztoku a zředovat ho (snaha vyrovnat chemické potenciály látek na obou stranách membrány). tento jev je osmóza. Chceme-li osmóze zabránit, musíme ze strany roztoku působit tlakem (= osmotický tlak π)

Van't Hoffova rovnice: $\pi = RTc$

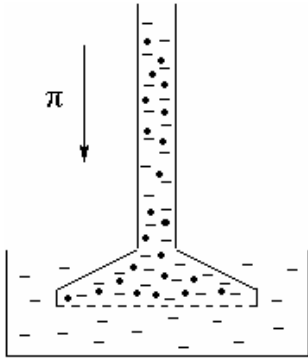
(3. 9)

$T(K)$ teplota

$V(m^3)$ objem roztoku

$c (mol m^{-3})$látková koncentrace roztoku

$\pi (Pa)$ osmotický tlak



Obr. 3. 8: Osmotický tlak.

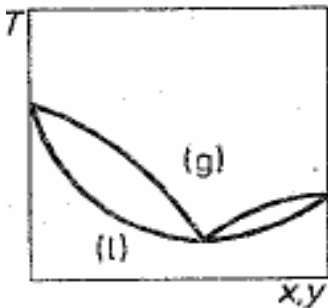
Reálné soustavy

- odchylky od Raoultova zákona

Kladné odchylky

Celkový tlak nad dvousložkovým roztokem je vyšší než odpovídá Raoultovu zákonu. Příčina: menší přitažlivé síly mezi částicemi než u čistých kapalin. Např. aceton – sirouhlík

Azeotropická soustava s minimem bodu varu



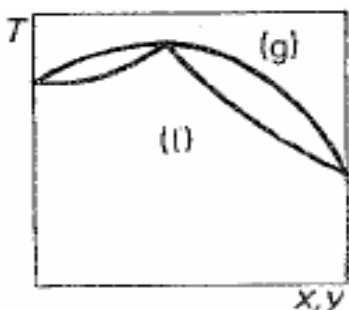
Obr. 3. 9: Azeotropická soustava a minimem bodu varu.

Při destilaci roztoku s tímto fázovým diagramem (Obr. 3.9) oddestiluje azeotrop (směs o složení X_A) a v destilační baňce zůstane složka, která byla v přebytku. Azeotropickou směs (t. o složení X_A) nelze destilací oddělit.
 Např. $H_2O - EtOH$ ($X_A = 96$ obj % EtOH)

Záporné odchylky

Celkový tlak nad dvousložkovým roztokem je nižší než podle Raoultova zákona. Příčina: velké mezimolekulové přitažlivé síly ve srovnání s čistými složkami.
 Např. aceton – chloroform

Azeotropická soustava s maximem bodu varu



Obr. 3. 10: Azeotropická soustava s maximem bodu varu.

V tomto případě se napřed oddestiluje složka, která je v nadbytku a v destilační baňce zůstane azeotropická směs.
 Např. $HNO_3 - H_2O$ ($X_A = 68$ hmot% HNO_3)

Nemísitelné kapaliny

Nesmějí spolu reagovat (př. $H_2O - Hg$) nebo jsou zanedbatelně mísitelné (voda + benzen, voda + anilin).

Chovají se nezávisle jedna na druhé.

$$p = p_A^* + p_B^* \quad (3. 10)$$

p_A^*parciální tlak látky A

p_B^*parciální tlak látky B

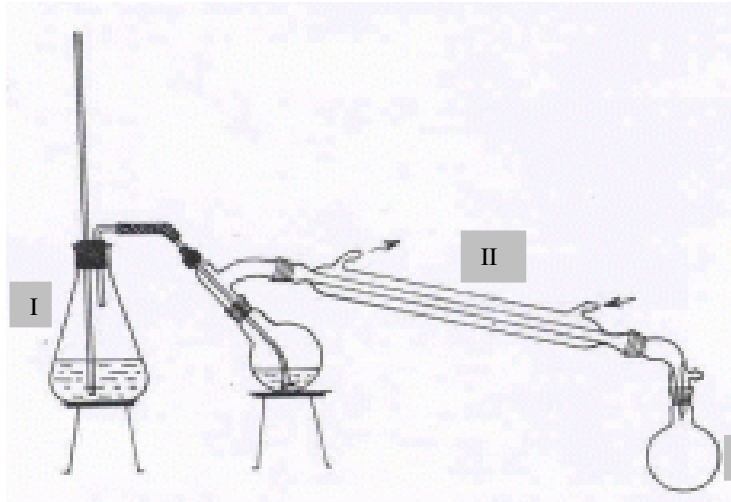
Soustava vře při nižší teplotě než kterákoli z čistých složek tato teplota nezávisí na množství složek. Zůstává konstantní, dokud se těkavější složka zcela nevypaří. Pak se teplota skokem změní až na teplotu varu méně těkavé složky.

Využití: destilace s vodní párou:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

(3. 11)

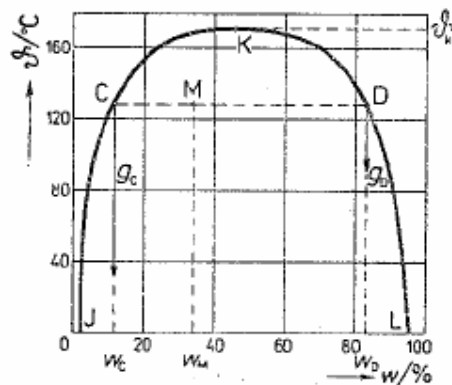
n_A, n_B ...látková množství látek A, B v destilátu



I.....destilační baňka
II.....chladič
III.....předloha

Obr. 3. 11: Destilační aparatura.

Omezeně mísitelné kapaliny



T_kkritická rozpouštěcí teplota. Nad touto teplotou jsou složky dokonale mísitelné

C.....anilin nasycený vodou

K.....stejně složení obou fází

w_Chmotnostní zlomek látky C

w_Dhmotnostní zlomek látky D

Obr. 3. 12: Fázový diagram soustavy voda – anilin.

Např. voda – anilin

Pokud stav soustavy odpovídá například bodu M, jsou v soustavě dvě fáze: „Konjugované roztoky“

1) voda nasycená anilínem (C) } Při zvolené teplotě $T < T_k$
2) anilin nasycený vodou (D) }

Zastoupení obou fází je dáno pákovým pravidlem:

$$n_C \cdot CM = n_D \cdot DM \quad \Rightarrow \quad \frac{n_C}{n_D} = \frac{(x_D - x_M)}{(x_M - x_C)} \quad (3.12)$$

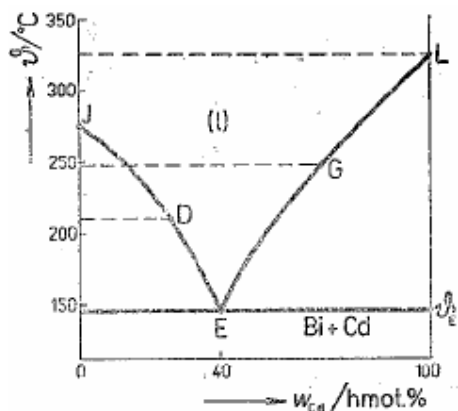
n_Clátkové množství fáze dané bodem C
 n_Dlátkové množství fáze dané bodem D
 xmolární zlomky

Obdobně:
$$\frac{g_C}{g_D} = \frac{(w_D - w_M)}{(w_M - w_C)} \quad (3.13)$$

g_Chmotnost fáze dané bodem C
 g_Dhmotnost fáze dané bodem D
 whmotnostní zlomky

Rovnováha mezi kapalnou a pevnou fází

[p] – při konstantním tlaku



E.....entektický bod
 D, G.....v tavenině oba kovy

Obr. 3. 13: Fázový diagram soustavy Bi – Cd.

Časté – dokonale mísitelné v kapalně fázi, ale nemísitelné ve fázi pevné.
 Při teplotě T_E je v kapalně fázi tavenina o složení daném bodem E (entektikum). Při dalším snížení celá tavenina ztuhne.

Třísložkové soustavy

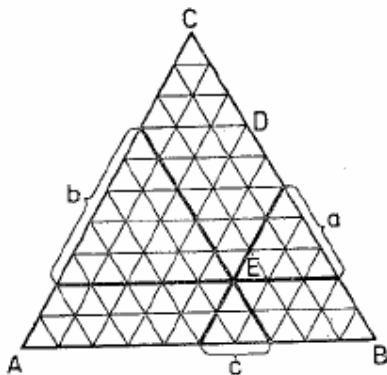
Znázornění třísložkové soustavy

GFZ: $v + f = s + 2$, $s = 3 \Rightarrow v + f = 5$ Pokud $f = 1$, pak $v = 4$

\Rightarrow ? Čtyřrozměrný diagram??

\Rightarrow Zvolíme konstantní teplotu a tlak, získáme plošný diagram, tzv. Gibbsův trojúhelník.

Nezávisle proměnné: x_A, x_B , ($x_C = 1 - x_A - x_B$)



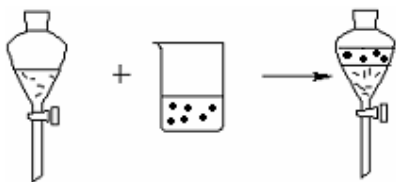
Molární zlomky v bodě D:
0,3 složky B (tj. 30%)
0,7 složky C (tj. 70%)

Molární zlomky v bodě E:
0,3 složky A (tj. 30%)
0,7 složky B (tj. 70%)
0,2 složky C (tj. 20%)

Obr. 3. 14: Gibbsův trojúhelník.

Rozdělovací rovnováhy (extrakce)

Extrakce = převedení látky z kapalné nebo pevné směsi do malého objemu rozpouštědla.



Obr. 3. 15: Znázornění extrakce.

Poměr aktivit látky rozpouštěné ve dvou nemísitelných kapalinách je při dané teplotě konstantní.

$\mu_1 = \mu_2$ (termodynamická podmínka rovnováhy)

$\mu_1 + RT \ln a_1 = \mu_2 + RT \ln a_2$

$$\Rightarrow \ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{\mu_2 - \mu_1}{RT} \Rightarrow \exp\left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{RT}\right) = \frac{a_1}{a_2} = \text{konst.} = K_r \quad (3.14)$$

K_r ...rozdělovací konstanta

$$k_r = \frac{c_1}{c_2} \dots\dots \text{rozdělovací koeficient} \quad (\text{zředěný roztok: } a \cong c)$$

Extrakce je účinnější, jestliže extrahujeme několikrát malým objemem čistého rozpouštědla než jednou velkým objemem.

Rovnováhy v mezifázových oblastech

Základní pojmy

Adsorpce = jeden z nejčastějších jevů na rozhraní fází.
= zvýšení koncentrace složky v tenké vrstvě na mezifázi ve srovnání se stelně tlustou vrstvou uvnitř dané fáze.

Negativní adsorpce = snížení koncentrace jedné ze složek v mezifázi

Příklad: adsorpce plynů na aktivní uhlí.

adsorbát adsorbent

adsorbát = adsorbující se látka

adsorbent = látka, na jejímž povrchu dochází k adsorpci

Rozlišuj: Absorbovat (do celého objemu)

Adsorbovat (na povrch)



Typy adsorpce

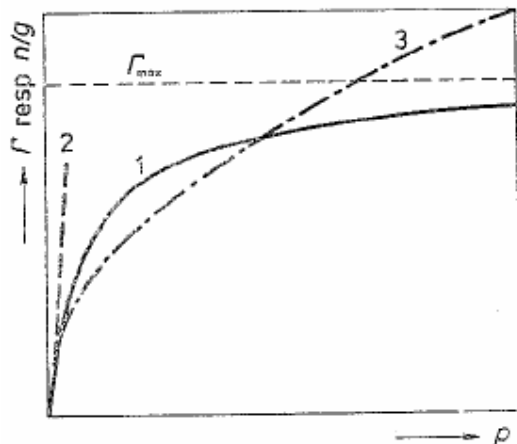
Adsorpce:

- 1) fyzikální: van der Waalsovy (a podobné) interakce, může vznikat polymolekulární vrstva
- 2) chemická (= chemisorpce): chemické vazby mezi adsorbátem a adsorbentem, monomolekulární vrstva

Mezi množstvím adsorbované látky na jednotkovém povrchu adsorbentu a koncentrací této látky v roztoku se ustálí rovnovážný stav = adsorpční rovnováha. Závislost naadsorbovaného množství této látky na její koncentraci v roztoku (nebo v plynu) při dané teplotě charakterizují **adsorpční izotermy**.

Adsorpční izotermy

Langmuirova izoterma



- 1..... Langmuirova izoterma
 2..... Henryho izoterma při velmi nízkém tlaku
 3..... Freundlichova izoterma

Obr. 3. 16: Adsorpční izotermy plynů.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} \cdot bc}{1 + bc}$$

(3. 15)

Γ naadsorbované množství látky na jednotkovém povrchu (tzv. povrchový nadbytek)

Γ_{\max} maximální možné naadsorbované množství látky na jednotkový povrch

c koncentrace (tlak) adsorbátu v roztoku

b adsorpční koeficient

Henryho izoterma

Je-li nízká koncentrace (tlak) adsorbované látky, je $bc \rightarrow 0 \Rightarrow \Gamma = \Gamma_{\max} bc$ (3. 16)

Freundlichova izoterma

$$\frac{n}{g} = k \cdot c^{1/m}$$

(3. 17)

$\frac{n}{g}$ počet molů látky adsorbované na hmotnostní jednotku adsorbentu

c koncentrace adsorbované látky

k, m experimentální konstanty

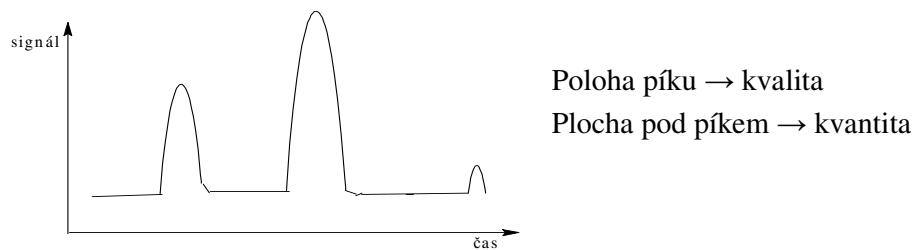
Využití adsorpce:

- filtry v ochranných maskách
- čištění vody
- zachycování průmyslových exhalátů
- chromatografická analýza (tzv.adsorpční chromatografie)

3. Fázové rovnováhy

Princip absorpční chromatografie: adsorbent = stacionární fáze
adsorbáty v roztoku = mobilní fáze

Různé látky jsou různě silně naadsorbovány, a proto jsou unášeny různými rychlostmi. Dojde k rozdělení směsi. Rychlost pohybu je charakteristická pro danou látku.



Obr. 3. 17: Chromatogram.

4. Chemické rovnováhy

4.1 Základní pojmy a vztahy

Podmínky ustálení chemické rovnováhy

Guldberg, Waage (1863)

1) Reakce musí být zvrtná.

2) Za časovou jednotku vznikne právě tolik produktů, jako se jich rozpadne.

Pro reakci $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ definujeme rovnovážnou konstantu K_c (K_a):

$$K_c = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \quad K_a = \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta} \quad (4.1)$$

[A], [B], [C], [D].....rovnovážné koncentrace složek

α , β , γ , δstechiometrické koeficienty

a_A , a_B , a_C , a_Daktivity složek

Afinita \bar{A} chemické reakce

$$\bar{A} = - \sum_i \mu_i \cdot \nu_i \quad (4.2)$$

μ_i chemický potenciál i-té složky

ν_i obecný symbol stochiometrického koeficientu i-té látky

$$\nu_A = -\alpha, \nu_B = -\beta, \nu_C = \gamma, \nu_D = \delta$$

Obecný zápis chemické reakce: $\sum_i \nu_i L_i$ (4.3)

L_i ...obecný symbol pro látku

Pro izotermicko-izobarický děj: $A = -\Delta G_r$ [T, p]

$\Delta G_r < 0 \Rightarrow A > 0$...reakce samovolně běží zleva doprava

$\Delta G_r > 0 \Rightarrow A < 0$...reakce samovolně běží zprava doleva

$\Delta G_r = 0 \Rightarrow A = 0$...chemická rovnováha (reakce běží oběma směry stejnou rychlostí)

Van 't Hoffova reakční izoterma: $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_a$ (4.4)

V případě zředěného roztoku lze místo aktivit dosadit koncentrace:

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

Rovnováha v heterogenní reakční soustavěAktivity pevných látek v rovnováze jsou jednotkové. $a(s) = 1$ Příklad: Určete rovnovážnou konstantu reakce $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$

$$K_a = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}, \quad a_{\text{CaCO}_3} = 1, a_{\text{CaO}} = 1$$

$$\text{tedy } K_a = a_{\text{CO}_2}^{\text{rov}}$$

**4.2 Ovlivnění chemické rovnováhy
(Le Chatelierův-Braunův princip akce a reakce)**

(1884 – 1888)

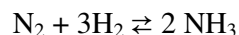
Porušení rovnováhy vnějším vlivem (akce) vyvolává děj (reakci) směřující k rušení účinků tohoto vlivu.

Vliv teplotyExotermická reakce K_a s rostoucí teplotou klesáEndotermická reakce K_a s rostoucí teplotou roste

a) při konstantním tlaku

b) při konstantním objemu

Zvýšením teploty rovnovážné směsi, dojde u endotermních reakcí ke spuštění reakce přímé, u exotermních reakcí ke spuštění reakce zpětné.

Vliv tlaku

Zvýšení tlaku v systému podporuje takovou reakci, při níž se zmenšuje objem, snížení tlaku podporuje takovou reakci, při níž se objem zvětšuje.

Vliv počátečního složení reakční směsiZvýšení koncentrace reagující látky v reakční soustavě podporuje takovou reakci, při níž se přidaná látka spotřebovává. Snížení koncentrace podporuje reakci ve směru, v němž se odebíraná látka tvoří. Příklady látek, které se neúčastní reakce (inertní látky), reakční směs zředí. Je-li $\Delta \nu > 0$ ($\Delta \nu = \gamma + \delta - \alpha - \beta$), přítomnost inertní látky zvyšuje výtěžek reakce.Pro $\Delta \nu < 0$ působí opačně. Pro $\Delta \nu = 0$ inertní látka na rovnováhu nepůsobí.

Seznam konstant

$$R = 8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Seznam obrázků

Obr. 2. 1: Postup výpočtu změny entropie při nevratných dějích.	11
Obr. 2. 2: Přeměna skupenství látky.	12
Obr. 2. 3: Improvizované zařízení pro měření kalorimetrických dat ve školní laboratoři.....	16
Obr. 2. 4: Schematické znázornění závislosti teploty T na čase t při kalorimetrickém měření.	17
Obr. 3. 1: Složky, fáze, skupenství	18
Obr. 3. 2: Fázový diagram vody.	19
Obr. 3. 3: Fázový diagram síry.	20
Obr. 3. 4: Fázový diagram CO ₂	20
Obr. 3. 5: Izotermický fázový diagram dvousložkové ideální soustavy.	22
Obr. 3. 6: Destilační aparatura pro destilaci s vodí parou.	22
Obr. 3. 7: Izobarický fázový diagram dvousložkové ideální soustavy.	23
Obr. 3. 8: Osmotický tlak.	25
Obr. 3. 9: Azeotropická soustava a minimem bodu varu.	25
Obr. 3. 10: Azeotropická soustava s maximem bodu varu.	26
Obr. 3. 11: Destilační aparatura.	27
Obr. 3. 12: Fázový diagram soustavy voda – anilin.	27
Obr. 3. 13: Fázový diagram soustavy Bi – Cd.	28
Obr. 3. 14: Gibbsův trojúhelník.	29
Obr. 3. 15: Znázornění extrakce.	29
Obr. 3. 16: Adsorpční izotermy plynů.	31
Obr. 3. 17: Chromatogram.	32