



# Chemie životního prostředí I

## Environmentální procesy

### Základní pojmy fyzikální chemie

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**  
[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>

# Hmota a záření

Při vzájemných přeměnách jsou vlastnosti záření a hmotnost vázány známým Einsteinovým vztahem:

$$\Delta E = \Delta m c^2$$

Kde:  $\Delta E$  je energie záření, které se uvolní při přeměně  $\Delta m$  hmoty na záření a  $c$  je rychlost světla ( $2,998 \times 10^8$  m/s).




Frekvence (a tím i vlnová délka) vzniklého záření je pak dána vztahem:

$$\Delta E = h \nu$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $\nu$  je frekvence záření.

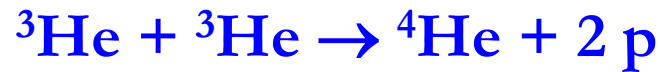
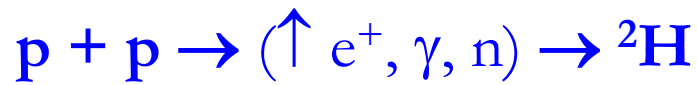
Čím větší množství hmoty se přemění na záření, tím vyšší je jeho frekvence a tím kratší je jeho vlnová délka a naopak.

# Struktura hmoty

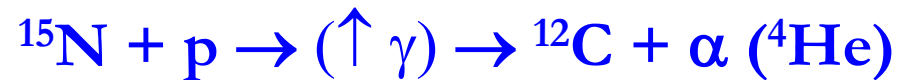
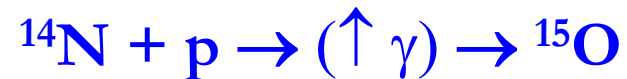
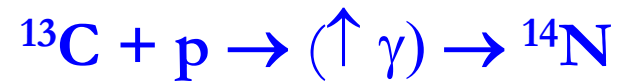
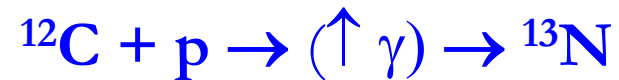
Rozměr	Částice		Škála v rozměrech e <sup>-</sup>
$10^{-10}$ m	Atom		100 000 000
$10^{-14}$ m	Jádro		10 000
$10^{-15}$ m	Proton, neutron		1 000
$< 10^{-18}$ m	Kvark, elektron		1

# Nukleární reakce

**p-p proces** (hoření vodíku – 10 milionů K):

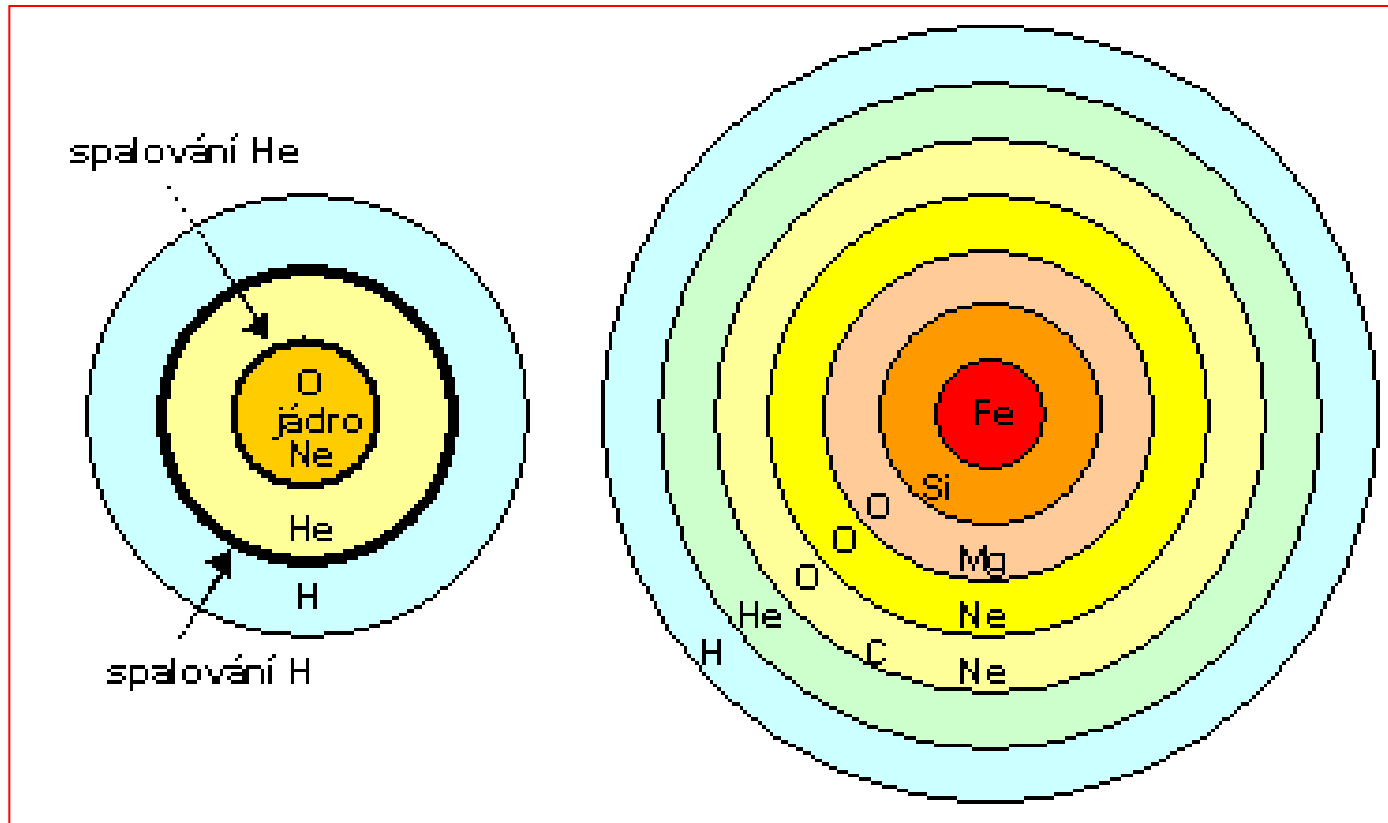


**CNO cyklus:**



# Těžké prvky

- ↪ pomalý záchyt neutronů – *s-proces* (slow)
- ↪ rychlý záchyt neutronů – *r-proces* (rapid) – následně  $\beta^-$  rozpad
- ↪ záchyt protonů – *p-proces*



# Nestabilní (radiogenní) izotopy - vazebná energie jádra

**Proton:** 1,007593 daltonů =  $1,6726231 \times 10^{-27}$  kg

**Neutron:** 1,008982 daltonů

**Elektron:** 0,000548756 daltonů =  $9,10093897 \times 10^{-31}$  kg

**Hmotnostní úbytek:**  $\delta = W - M$

W – součet hmotností částic

M – hmotnost částic

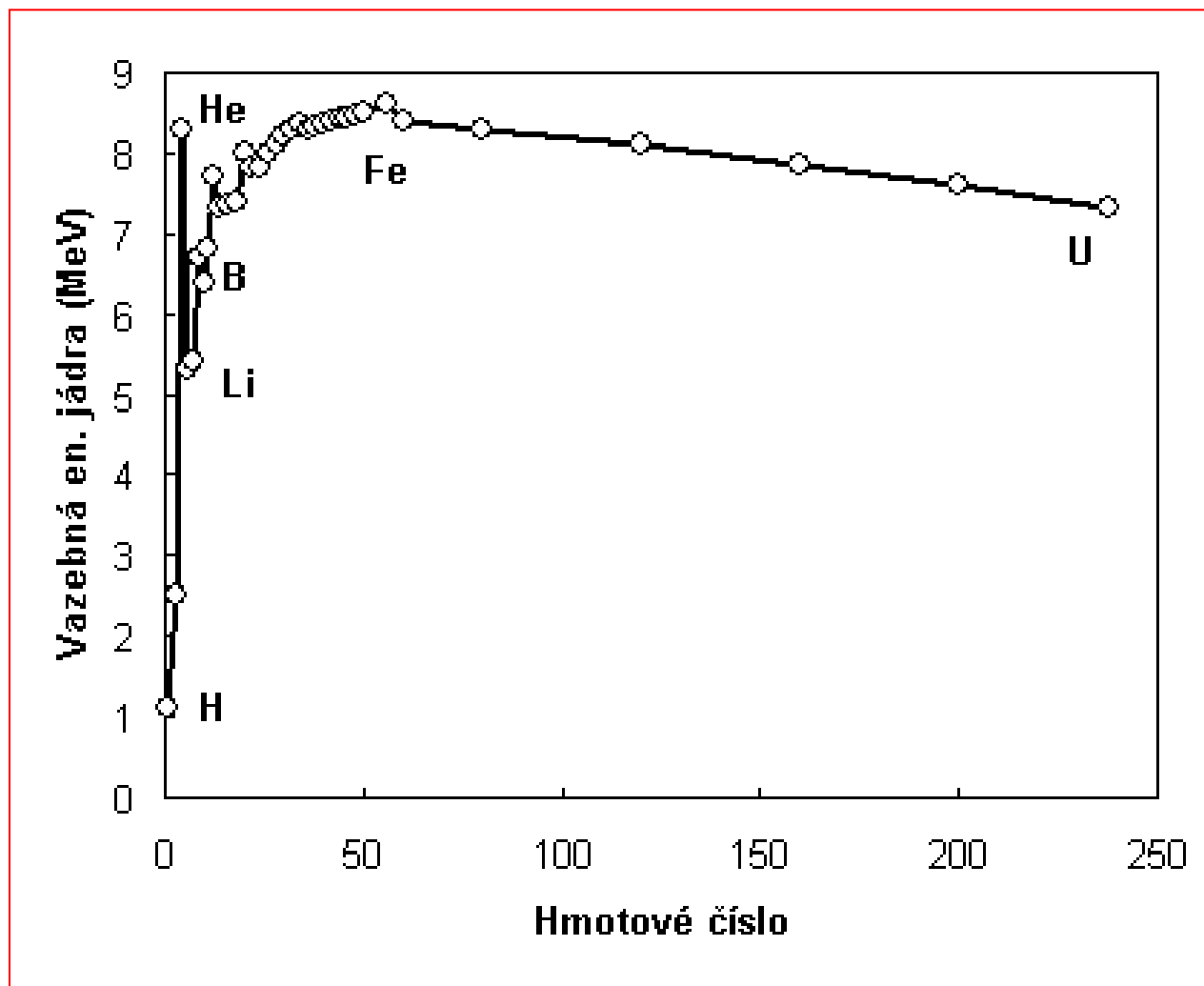
${}^4\text{He} = 2m_p + 2m_n + 2m_e = 4,034248$  daltonů

$m({}^4\text{He}) = 4,003873$  daltonů

$\delta = 0,030375$  daltonů (tj. 28,28 MeV – vazebná energie)

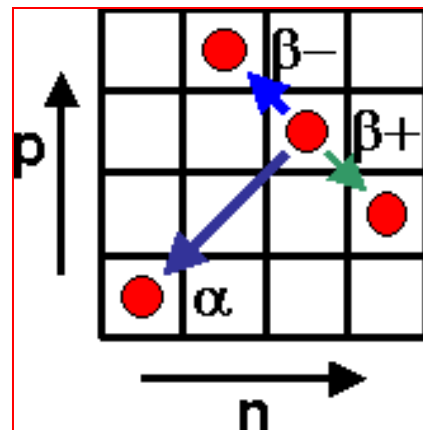
$E = m * c^2$

# Nestabilní (radiogenní) izotopy - vazebná energie jádra



# Rozpad nestabilního a vybuzeného jádra

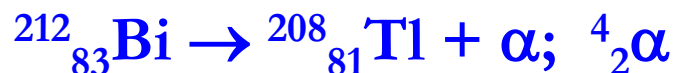
$$dN/dt = -\lambda N$$



$\gamma$ - záření:



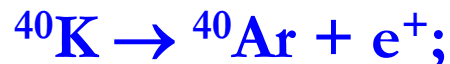
$\alpha$ -rozpad:



$\beta$ -rozpad:



záchyt elektronu:



spontánní rozpad:  ${}^{238}\text{U} \rightarrow 3 \text{ jádra (A 30–64) + x n$

*fission track* datování



# Rychlost rozpadu

$$dN/dt = -\lambda N$$

$$\int dN/N = \int -\lambda dt$$

$$\ln N/N_0 = -\lambda t$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

## Poločas rozpadu

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda$$

$$D = P_0 - P \quad (\text{daughter, parent})$$

$$D = P e^{\lambda t} - P = P (e^{\lambda t} - 1)$$

$$D = D_0 + P (e^{\lambda t} - 1)$$

$${}^{87}\text{Rb} = {}^{87}\text{Sr} + e^-$$

$${}^{87}\text{Sr} = {}^{87}\text{Sr}_0 + {}^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1)$$

$${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} = {}^{87}\text{Sr}_0/{}^{86}\text{Sr} + {}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1)$$

# Vazby, struktura - prvky a periodický systém

## Elektronová struktura

### Kvantová čísla:

**hlavní  $n = 1, 2, 3, \dots$**  : určuje hlavní část energie elektronu a průměrnou vzdálenost od jádra

**vedlejší (azimutální)  $l = 0, 1, \dots, n-1$** : celkový úhlový moment a tvar orbitalu

**magnetické  $m = -l, \dots, 0, \dots, l$** : určuje z-komponentu úhlového momentu a tedy orientaci orbitalu

**spin  $m_s = -1/2, +1/2$** : určuje spin elektronu

# Vazby, struktura - prvky a periodický systém

**Pauliho princip výlučnosti** – žádné dva elektrony v elektronovém obalu nemohou mít všechna kvantová čísla stejná

**Princip obsazování orbitalů:**

1s	2 e
2s 2p	8 e
3s 3p	8 e
4s 3d 4p	18 e
5s 4d 5p	18 e
6s 4f 5d 6p	32 e
7s 5f 6d 7p	32 e

# Vazby a velikosti

**Vazby:** mezní typy vazeb – kovalentní, iontová, kovová, Van der Waalsova, vodíková – ve strukturách minerálů se většinou setkáváme s jejich kombinacemi

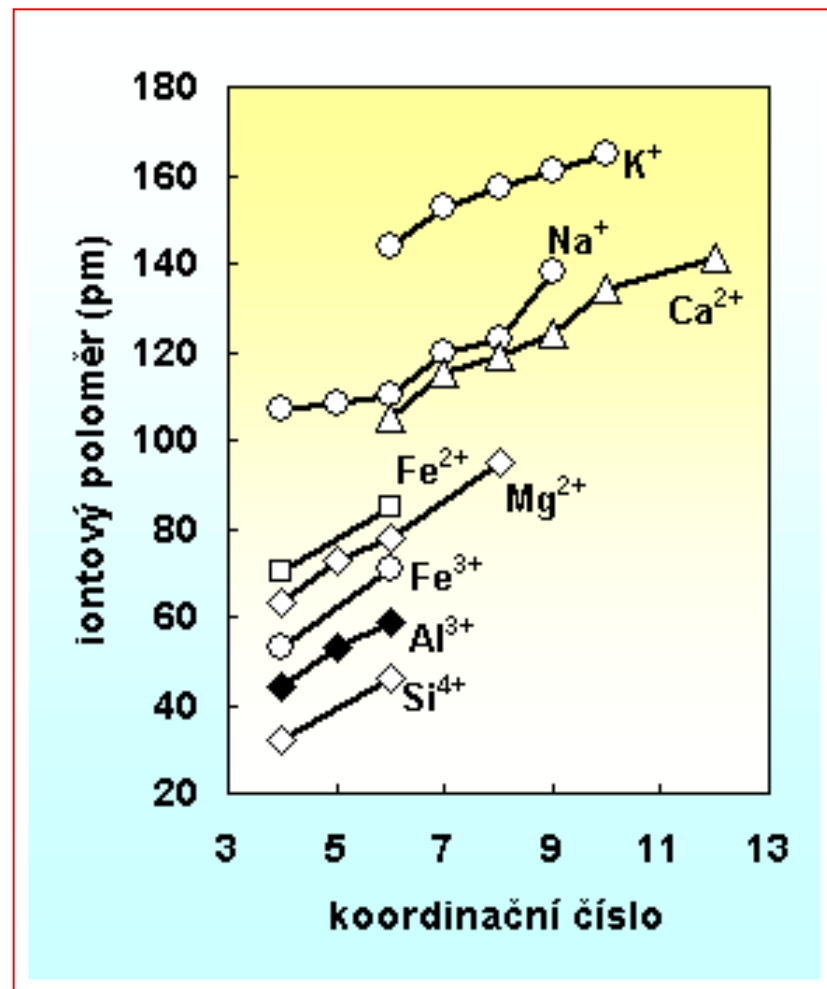
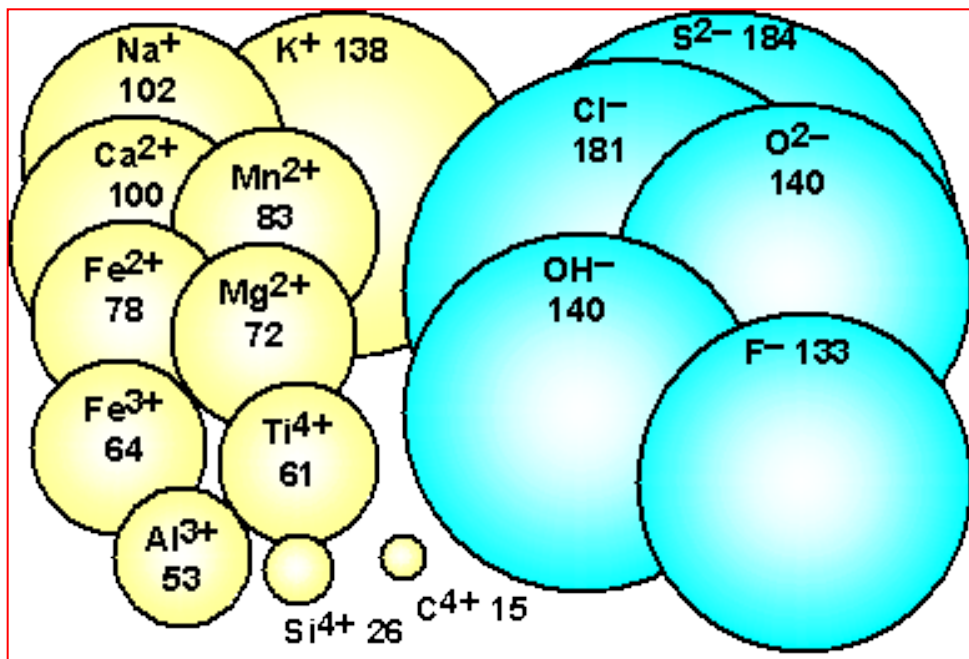
## Velikosti stavebních částic minerálů

U **neutrálních atomů** závisí jejich poloměr na atomovém čísle, tedy na počtu elektronů v elektronovém obalu atomu.

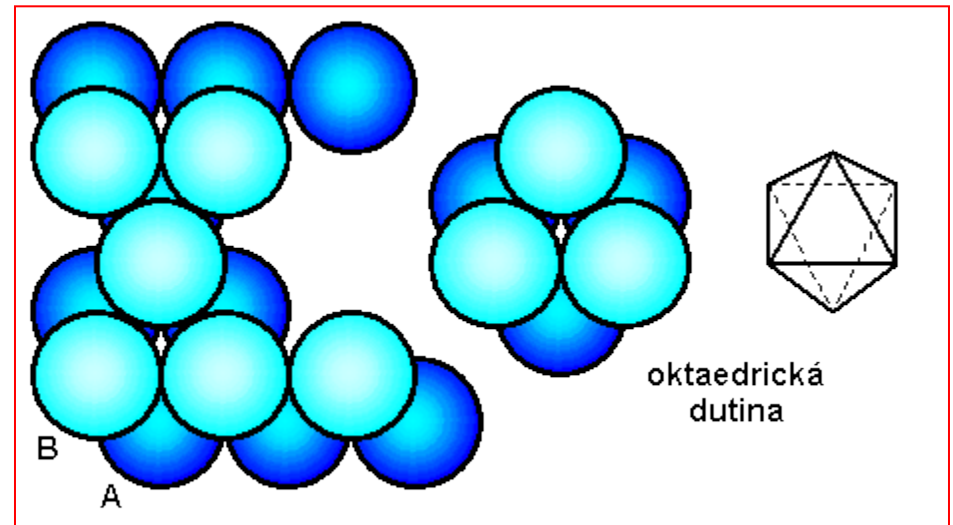
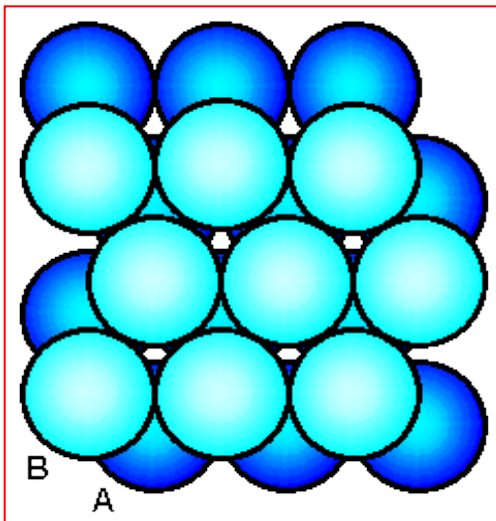
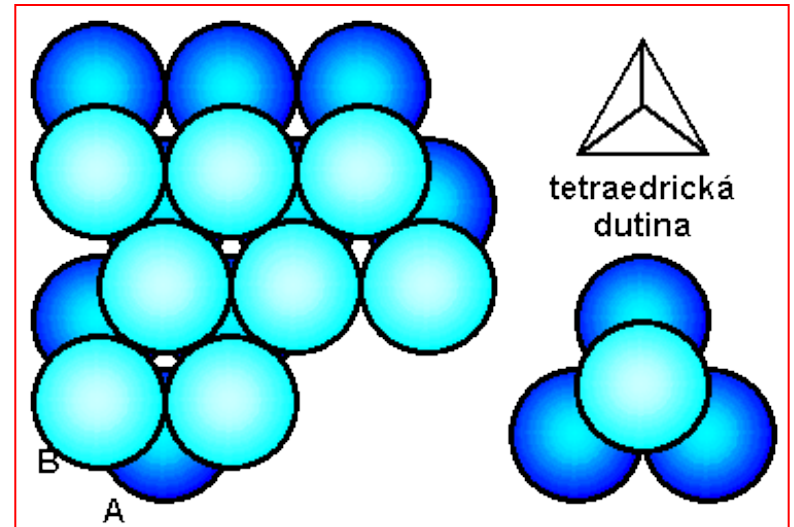
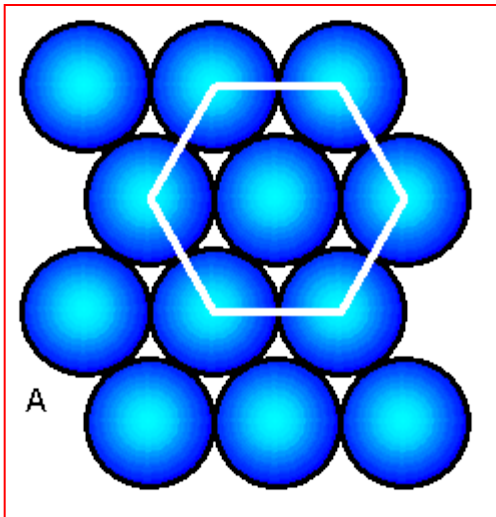
U **nabitých částic – ionů** – závisí v hlavní míře na jejich náboji. Obecně platí, že čím vyšší je jejich kladný náboj, tím jsou menší – výrazné přitahování kladným nábojem protonů jádra; čím je vyšší záporný náboj, tím jsou větší – vzájemné odpuzování stejných nábojů elektronů.

Relativní srovnání iontových poloměrů nejvíce zastoupených prvků v zemské kůře (čísla udávají poloměr v pm – pikometrech –  $10^{-9}$  m)

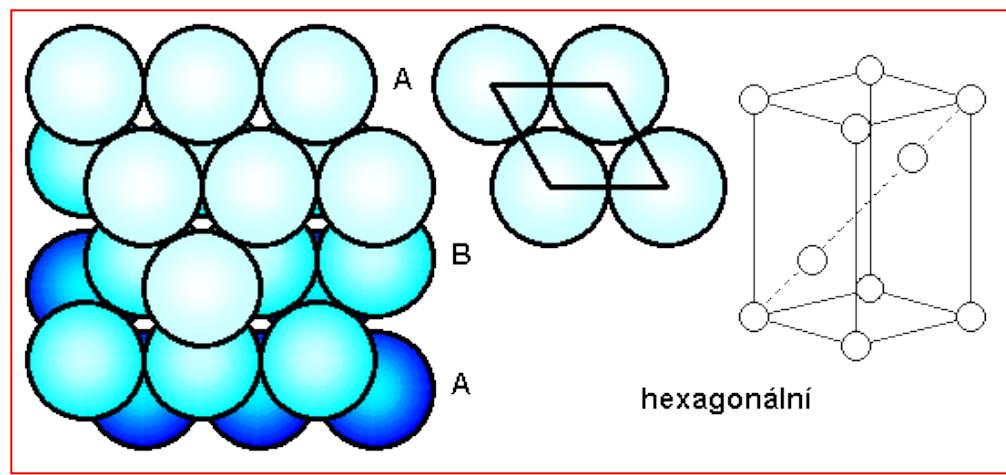
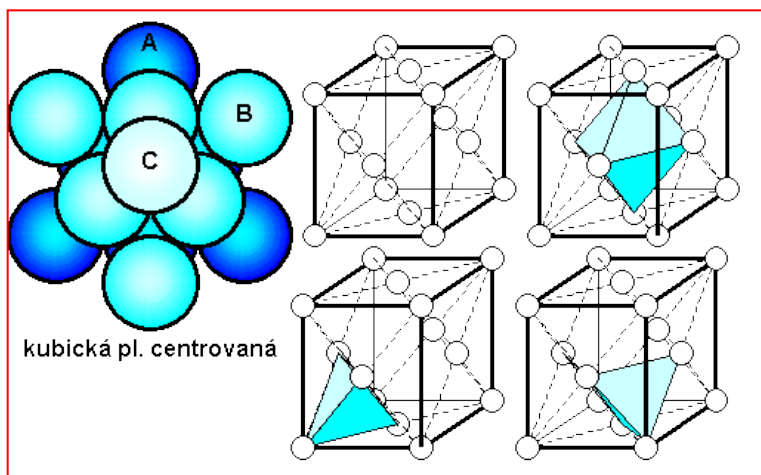
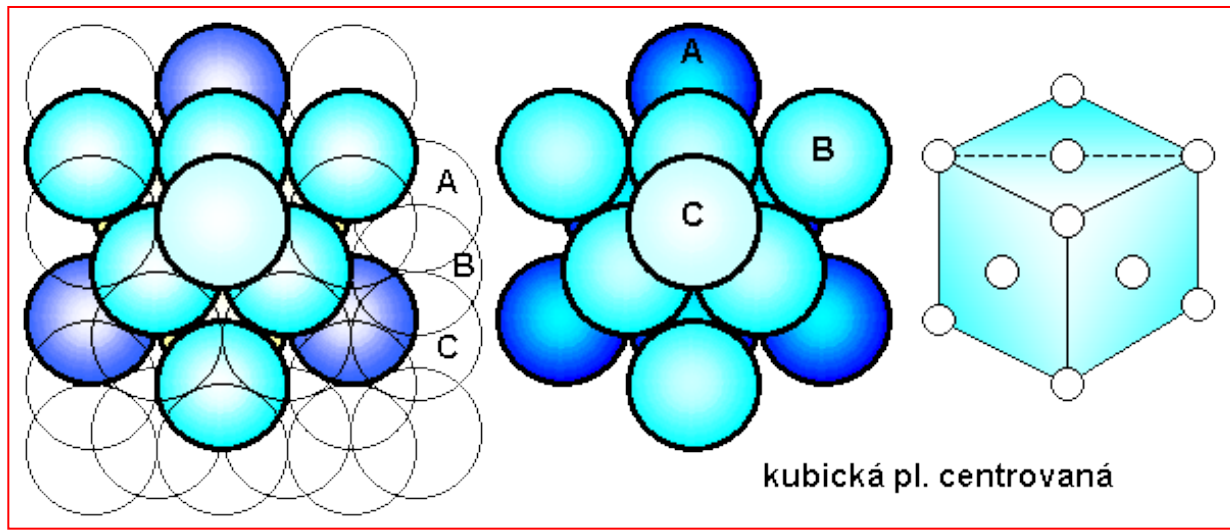
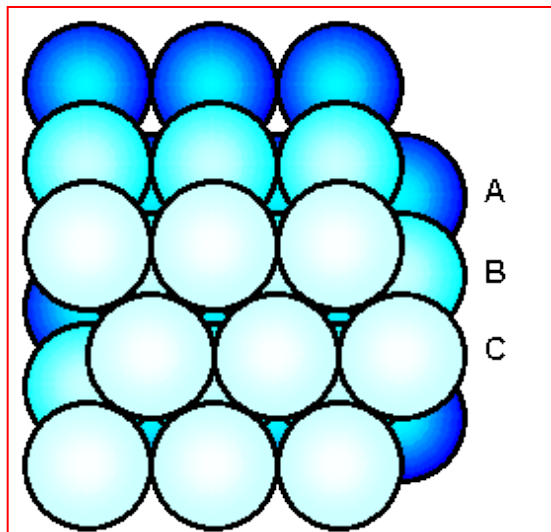
# Velikosti



# Uspořádání



# Uspořádání



# Základy termodynamiky



# Základní pojmy

**Principy:** Vnitřní energie, změna entropie, Gibbsova funkce, chemický potenciál, ideální a reálné roztoky, souhrn principů

**Fyzikální přeměny čistých látek:** Fázové diagramy, fázová stabilita a fázové přechody, vlastnosti jednoduchých směsí

**Termodynamický popis směsí:** Jednosložkové systémy, dvousložkové systémy, vícesložkové systémy

**Chemické rovnováhy:** Chemické reakce, odezva chemických rovnováh na změnu podmínek, vybrané rovnováhy

# Principy

↪ Celá termodynamika vychází ze dvou empiricky zjištěných **principů**, které není možné odvodit ze žádných „základnějších“ vztahů nebo zákonů.

Není zřejmé, proč tomu tak je, proč „Příroda“ tyto principy dodržuje.

↪ Tyto dva principy, označované jako zákony, jsou formulovány následovně:

- ◆ **energie systému zůstává konstantní** pokud není změněna prací nebo přenosem tepla (princip „konzervace“ nebo „zachování“ energie)
- ◆ **celková neuspořádanost v průběhu procesů roste**

# Plyny

**V plynném stavu jsou molekuly látek od sebe relativně velmi vzdáleny.**

**V prostoru, který rovnoměrně vyplňují, se pohybují zcela neuspořádaně, přičemž na sebe neustále narážejí.**

**Vzájemné přitahování mezi molekulami je velmi malé.**

**Ze všech těchto skutečností vyplývá dokonalá proměnlivost tvaru a objemu plynů, snaha zaujmout celý prostor, který je k dispozici, velmi malá hustota a poměrně snadná stlačitelnost plynů.**

# Ideální plyn

K popisu plynů byly odvozeny některé zákony, které pro skutečné (reálné) plyny **platí jen za určitých mezních podmínek.**

Zákony vystihující chování ideálního plynu byly postulovány pro následující vlastnosti:

- 1) **Molekuly jsou hmotné body.** To znamená, že mají určitou hmotnost, avšak jejich vlastní objem je možno proti celkovému objemu zanedbat.
- 2) Vzhledem k velkým vzdálenostem mezi molekulami jsou **mezimolekulové síly nulové.**
- 3) Molekuly plynu se **pohybují chaoticky.**

# Ideální plyn

**Tomuto modelu se blíží** některé reálné plyny (H, He) za běžných teplot a tlaků a ostatní plyny za dostatečně vysokých teplot a dostatečně nízkých tlaků.

Na základě představy ideálního plynu byly odvozeny následující zákony, kterých je možné použít i k přibližnému vystižení vlastností některých reálných plynů:

**Zákon Boyleův - Marriotteův** - součin tlaku plynu  $p$  a jeho objemu  $V$  je pro dané množství plynu při konstantní teplotě konstantní:

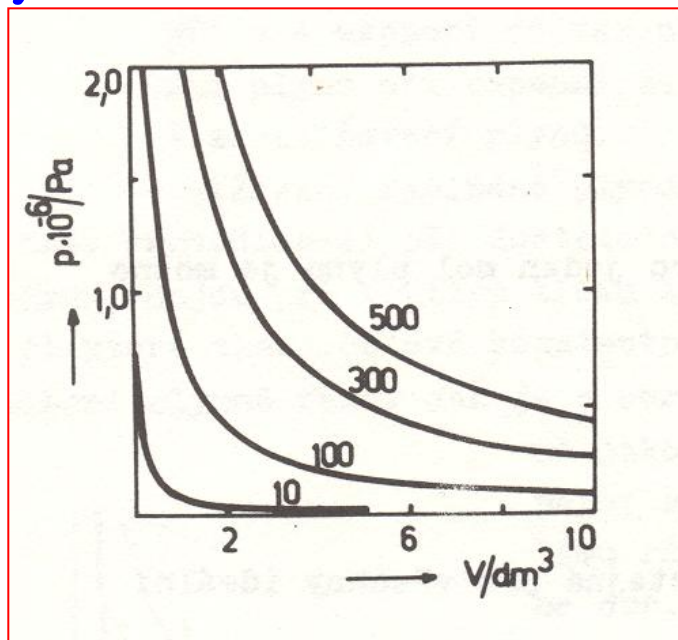
$$p * V = \text{konst.}$$

# Ideální plyn

Při ději za konstantní teploty je tlak plynu nepřímo úměrný objemu:

$$p = \text{konst.} / V$$

Tato závislost se nazývá **izotermou ideálního plynu**.



# Ideální plyn

Zákon Gay - Lussacův - stanoví závislost objemu ideálního plynu na teplotě za konstantního tlaku:

$$V_t = V_0 + (V_0 * t) / 273,15 = V_0 (1 + a * t)$$

kde:

$V_t$  ... objem plynu při teplotě  $t$  °C

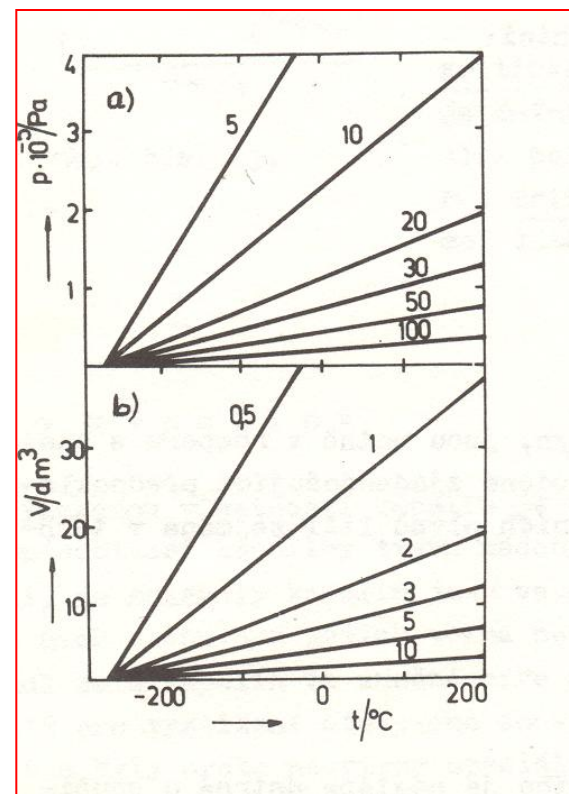
$V_0$  ... je objem plynu při 0 °C

**Absolutní teplota:**

$$T = 273,15 + t \text{ [K]}$$

$V = V_0 * t / T_0 = \text{konst.} * T$  (izobara ideálního plynu)

$V_0, T_0$  ... konstantní hodnoty objemu a absolutní teploty pro 0 °C



# Ideální plyn

Zákon Charlesův - závislost tlaku ideálního plynu na teplotě při konstantním objemu.

Tlak ideálního plynu je při konstantním objemu přímo úměrný absolutní teplotě:

$$p = p_0 * T / T_0 = \text{konst.} * T \text{ (izochora ideálního plynu)}$$

Spojením všech tří zákonů získáme vztah, který vyjadřuje obecnou změnu stavu daného množství ideálního plynu:

$$p * V / T = \text{konst.}$$

Hodnota konstanty se liší podle množství plynu.



# Ideální plyn

Pro jeden mol plynu ( $6,023 * 10^{23}$  molekul =  $N$  = Avogadrova konstanta) je možno tento vztah psát ve tvaru:

$$p * V / T = R$$

$R$  ... univerzální plynová konstanta - stejná pro všechny ideální plyny

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Je-li v soustavě  $n$  molů plynu:

$$p * V = n * R * T - \text{stavová rovnice ideálního plynu}$$

# Ideální plyn

## Odlišnost reálných plynů od ideálních:

- a) odchylné stavové chování
- b) odchylné chování při expanzi do vakua
- c) možnost zkapalnění

- součin  $p \cdot V$  - ideální plyn

Reálný plyn - hodnota součinu nejprve poněkud klesá (pod hodnotu pro ideální plyn) a pak stoupá (nad hodnotu pro ideální plyn).

# Reálný plyn

Stavová rovnice reálného plynu - rovnice van der Waalsova:

$$(p + a * n^2 / V^2) * (V - n * b) = n * R * T$$

Stavová rovnice reálného plynu bere v úvahu vzájemné  
mezimolekulové síly a vlastní objem molekul - a, b - různé  
pro různé plyny

Expanze plynu do vakua:

- u ideálního plynu - teplota se při tomto ději nemění
- reálný plyn - dochází k ochlazení - plyn při expanzi do vakua musí překonávat vnitřní mezimolekulové síly.

Ochlazení plynu při expanzi - **Jouleův - Thomsonův jev**  
(využívá se při zkapalňování plynů)

# Kapaliny

Význačná vlastnost - velmi malá závislost objemu na tlaku a přizpůsobivost kapaliny tvaru nádoby.

Důsledek skutečnosti, že molekuly kapalin jsou ve srovnání s plyny poměrně stěsnané, přičemž je u nich zachována volná pohyblivost - vzhledem k velké stěsnanosti molekul se u kapalin ve značné míře uplatňují mezimolekulové síly.

Důležité vlastnosti kapalin: viskozita, povrchové napětí, rovnovážný tlak páry na kapalinou

# Kapaliny

## Viskozita kapalin:

Průtok kapaliny trubicí - pohyb sousých vrstviček kapaliny pohybujících se různou rychlostí.

Částice u stěny trubice se prakticky nepohybují, částice od stěny vzdálené se pohybují rychleji.

Při průtoku se sousé vrstvičky navzájem ovlivňují - pomalejší brzdí vrstvičku rychlejší a naopak, rychlejší vrstva blíže středu trubice má tendenci urychlit pomalejší vrstvičky, které jsou blíže stěn.

Uvedené jevy se navenek projevují jako vnitřní tření kapalin neboli viskozita.

# Kapaliny

Síla  $F$ , daná vnitřním třením vrstviček o ploše  $S$ , které jsou od sebe vzdáleny  $dx$  se liší svými rychlostmi o hodnotu  $du$ , je dána vztahem:

$$F = h * S * du / dx$$

$h$  = koeficient dynamické viskozity (veličina charakteristická pro každou kapalinu) (pro vodu při 20 °C = 1 mPa.s)

**Viskozita je velmi závislá na teplotě - s rostoucí teplotou klesá exponenciálně.**

# Povrchové napětí kapalin

Na molekuly uvnitř kapaliny působí **přitažlivé síly okolních molekul ze všech stran** a proto se jejich účinek navzájem ruší.

**Jiná situace nastává u povrchu** - zde převažují přitažlivé síly namířené dovnitř kapaliny.

Tím jsou **molekuly v povrchu vtahovány dovnitř kapaliny** a povrch má tendenci nabýt co nejmenší velikosti.

Mírou těchto sil je **povrchové napětí  $\mu$** .

Povrchová napětí je síla, působící v rovině povrchu kolmo na jednotku délky.

**Hodnota povrchového napětí závisí na teplotě.**

# Povrchové napětí kapalin

Stejné vztahy pokud jde o povrchové síly jako na rozhraní plyn - kapalina, platí i pro rozhraní tuhá fáze - plyn a fáze kapalná - tuhá.

**Důsledky existence povrchových sil** - tvorba či rozplývání kapek, vzestup či pokles kapaliny v kapiláře apod.

**Kapilární děje** - kapilára ponořená do kapaliny, smáčejí stěny kapiláry, dojde vlivem povrchových sil k ději, kdy celý povrch je tažen v kapiláře směrem vzhůru až do rovnováhy - kapilární elevace.

Jestliže kapalina stěny kapiláry nesmáčí, dojde naopak k poklesu hladiny kapaliny v kapiláře - kapilární deprese.



# Tlak nasycené páry a bod varu kapaliny

Typickou vlastností kapalin je jejich **vypařování**.

Při každé teplotě přechází **určitá část molekul** vlivem **tepelné energie** do **skupenství plynného**.

Dochází-li k vypařování v uzavřeném prostoru, vyplněném kapalinou jen zčásti, ustaví se při každé teplotě mezi kapalinou a její párou rovnováha.

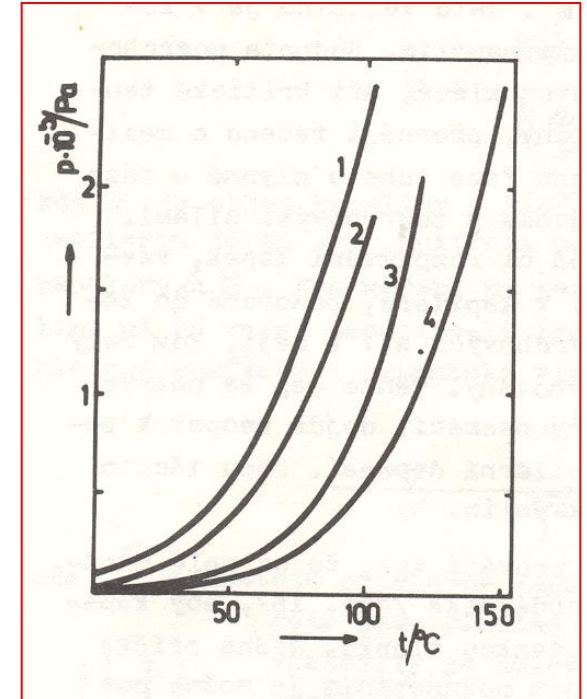
Tato rovnováha je **rovnováhou dynamickou**, při které v daném časovém okamžiku zkondenzuje z páry stejný počet molekul, jako se z kapaliny vypaří.

# Tlak nasycené páry a bod varu kapaliny

Tlak páry kapaliny při uvedené rovnováze se nazývá tenze či tlak nasycené páry.

Závislost tenze par na teplotě:

$$\log p = - A / T + B$$



Teplota, při níž dosáhne tenze páry vnějšího (atmosférického) tlaku, se nazývá bod varu.

Při vnějším tlaku 0,101325 MPa - normální bod varu.

# Stabilita

- ↪ **Principy:** Vnitřní energie, změna entropie, Gibbsova funkce, chemický potenciál, ideální a reálné roztoky, souhrn principů
- ↪ **Fyzikální přeměny čistých látek:** Fázové diagramy, fázová stabilita a fázové přechody, vlastnosti jednoduchých směsí
- ↪ **Termodynamický popis směsí:** Jednosložkové systémy, dvousložkové systémy, vícesložkové systémy
- ↪ **Chemické rovnováhy:** Chemické reakce, odezva chemických rovnováh na změnu podmínek, vybrané rovnováhy
- ↪ **Elektrochemické reakce:** Chování ionů v roztocích, oxidace a redukce

# Aplikace termodynamiky na přírodní systémy (PS)

## Vlastnosti přírodních systémů:

- ↪ Velká variabilita složení reagujících složek
- ↪ Velký rozsah podmínek existence
- ↪ Mimořádná složitost
- ↪ Obrovský hmotný obsah systémů

# Chemická termodynamika

**Význam pro environmentální chemii** - určení energetické bilance biochemických cyklů, určení podmínek rovnováhy, zjištění uskutečnitelnosti chemického děje apod.

**Klasická termodynamika se zabývá vlastnostmi hmoty jako celku** ( $T$ ,  $p$ ,  $V$ ..) - její základní zákony mohou být formulovány, aniž byla poznána existence a vlastnosti molekul.

**Nemůžeme tedy na základě klasické termodynamiky získat žádnou informaci na molekulární úrovni.**

# Chemická termodynamika

Aby mohly být získány informace tohoto druhu, musí být nejprve aplikovány zákony mechaniky na jednotlivé molekuly a pak musí být formulovány zákony makroskopického chování velkého souboru molekul - **statistická termodynamika.**

Celá termodynamika je vybudována přísně logicky, deduktivní metodou z několika málo základních zákonů - to znamená, že je nelze termodynamickými úvahami dokázat, jsou však ve shodě s obecnou zkušeností.

# Chemická termodynamika

## Základní pojmy a definice

Termodynamika studuje změny stavu soustavy.

Termodynamický systém (soustava) - část prostoru se svou hmotnou náplní, který je ohraničen skutečnými nebo i myšlenými stěnami.

Oblasti, které nejsou zahrnuty do systému se nazývají okolí.

# Chemická termodynamika

Jsou-li stěny, ohraničující systém takové, že mezi systémem a jeho okolím není možná výměna látek, mluvíme o systému uzavřeném.

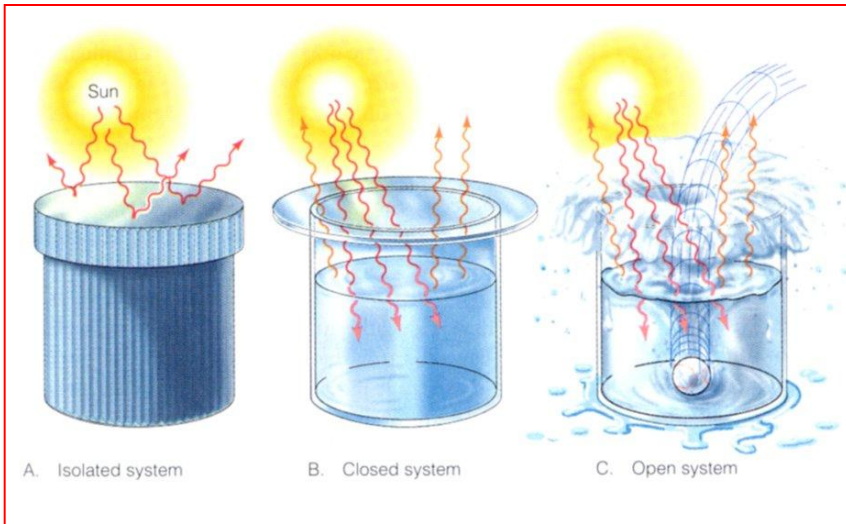
Dochází-li mezi systémem a okolím k výměně látek, jedná se o systém otevřený.

Systém izolovaný nemůže vyměňovat s okolím ani látku ani energii.

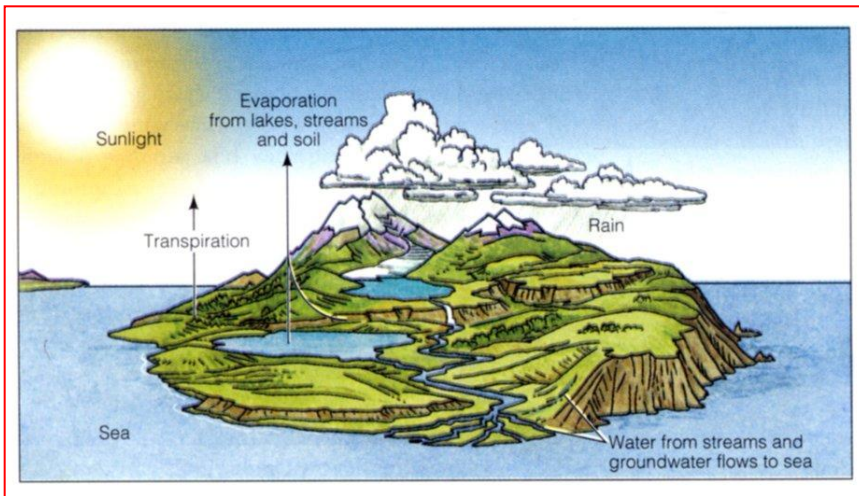
Izolace se ovšem může týkat jen některého druhu energie a pak mluvíme o systému izolovaném tepelně, mechanicky apod.



# Systemy

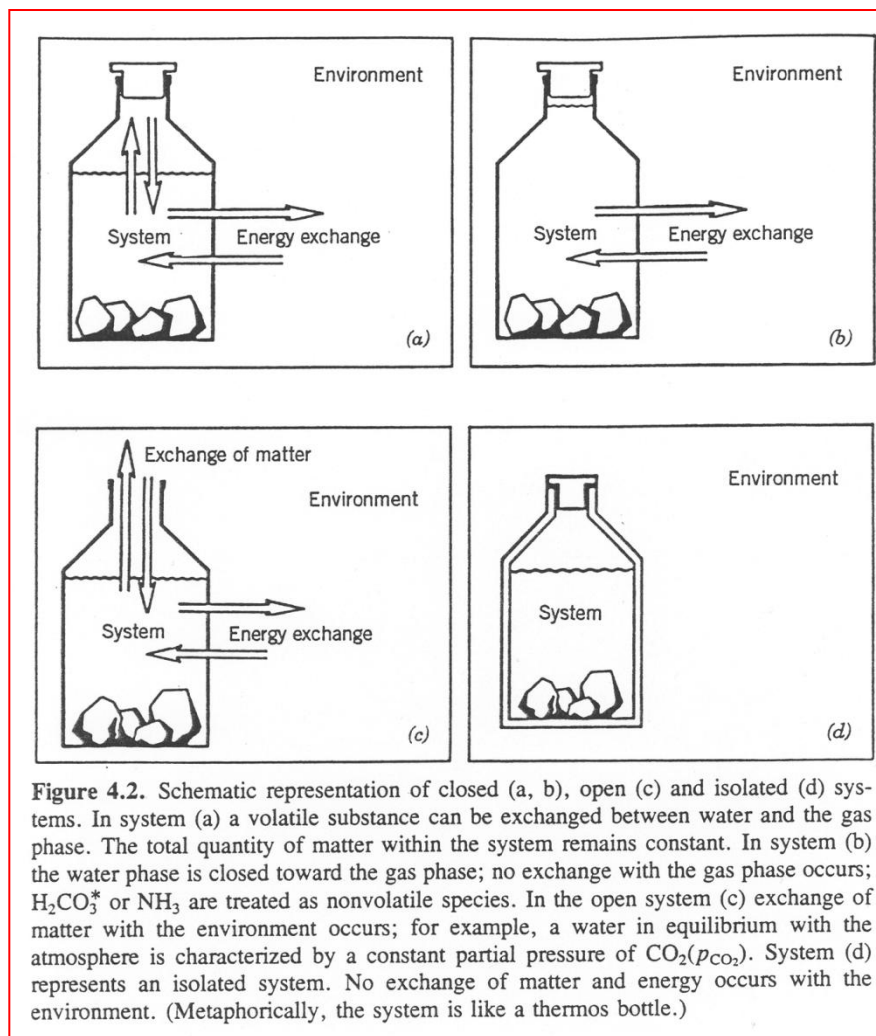


- ↪ Izolovaný
- ↪ Uzavřený
- ↪ Otevřený

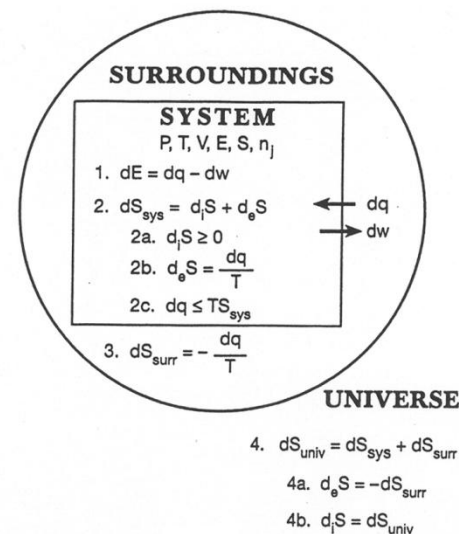
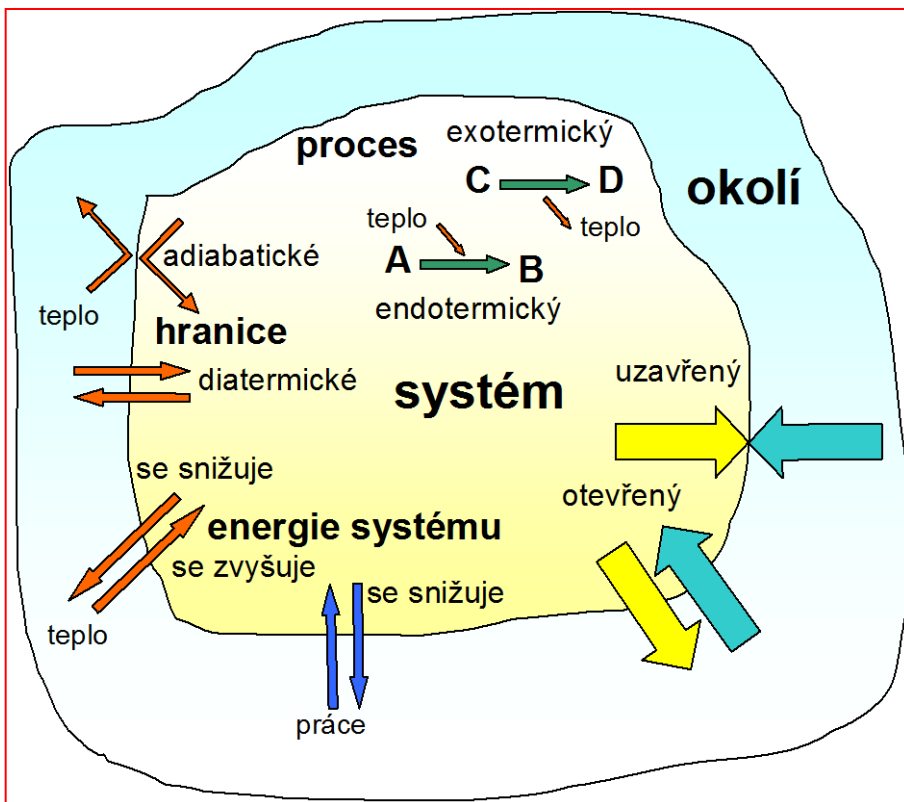


- ↪ Otevřený

# Systemy



# System a jeho okolí



**Figure 2.3.** System, surroundings, and universe for basic thermodynamic analysis. The system is characterized by the *extensive variables*  $n_j$ ,  $V$ ,  $E$ , and  $S$ , and *intensive variables*  $P$  and  $T$ . The system receives heat ( $>0$ ) from the surroundings and does work ( $>0$ ) on the surroundings. Equations 1 and 2 state the first and second laws respectively. The entropy change (extensive property) comprises two terms, the entropy change *within* the system,  $d_i S$ , and the entropy change *from the surroundings*,  $d_e S$ . The entropy change of the *universe* (system and surroundings),  $dS_{\text{univ}}$ , is equal to the entropy within the system,  $d_i S$ . For a *reversible process*,  $d_i S = 0$ ; for a *spontaneous process*,  $d_i S > 0$ . As discussed in the text,  $T d_i S = -dG$ , the change in the Gibbs energy of the system (Atkins, 1990; Blandamer, 1992; Prigogine, 1961).

# Chemická termodynamika

System homogenní je takový, v němž jsou vlastnosti buď ve všech jeho částech stejné, nebo, jestliže se mění, musí se měnit od místa k místu plynule.

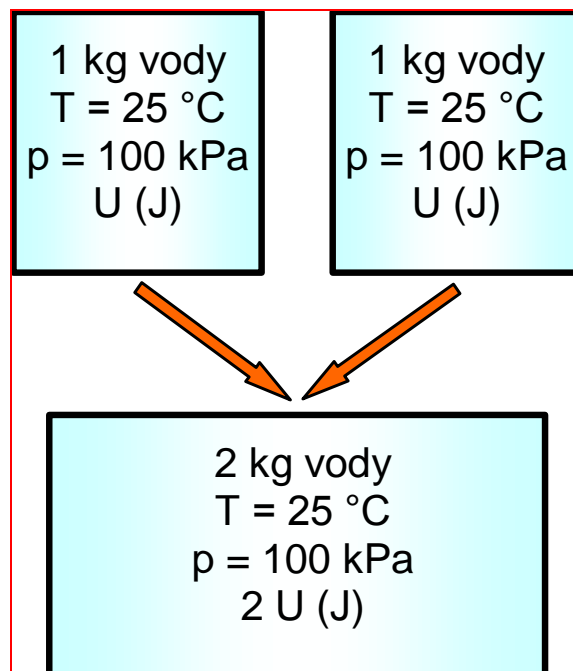
System heterogenní je složen ze dvou nebo více homogenních oblastí, tzv. fází.

# Chemická termodynamika

Vlastnosti systému jsou buď **extenzivní** nebo **intenzivní**.

**Extenzivní vlastnost** je taková, jejíž hodnota závisí na hmotnosti systému (tíha, objem..).

**Intenzivní vlastnost** nezávisí na hmotnosti systému (teplota, tlak..).



**Intenzivní – kvalita**

**Extenzivní – hmotný obsah**

# Chemická termodynamika

Stav systému je určen souhrnem jeho vlastností.

Jelikož intenzivní vlastnosti jsou v celém systému za rovnováhy stejné, je rovnovážný stav systému obvykle charakterizován souhrnem intenzivních vlastností ty jsou kvantitativně vyjádřeny stavovými veličinami.

Pro určitý stav systému mají stavové veličiny zcela určité hodnoty. Tyto hodnoty závisí pouze na stavu systému - jsou funkcí systému.

Jestliže systém přejde z jednoho stavu do druhého, změní se hodnoty stavových veličin stejně, at' je přechod mezi oběma stavy uskutečněn po různých cestách.

# Termodynamická rovnováha

Termodynamická rovnováha - je stav systému, v němž je působení systému na okolí stejné jako působení okolí na systém a vzájemné působení jednotlivých částí uvnitř systému je vyrovnáno (tj. neprobíhá chemická reakce nebo transport látky či energie z jedné části systému do druhé).

Týká-li se rovnováha jen některé vlastnosti systému, pak se takováto **dílčí rovnováha** označuje podle děje, který v důsledku dílčí rovnováhy neprobíhá.

# Termodynamická rovnováha

Termodynamický děj je přechod systému z jednoho stavu do druhého.

O ději vratném (reverzibilním) mluvíme tehdy, jestliže při něm systém prochází pouze rovnovážnými stavy.

Při reverzibilním ději systém v podstatě nevystoupí z rovnováhy.



# Termodynamická rovnováha

Jakýkoliv přechod systému z jednoho stavu do druhého, který je odlišný od děje vratného, se nazývá děj nevratný (ireverzibilní).

Děje probíhající v přírodě samovolně, jsou ireverzibilní.

Děje reverzibilní se v přírodě nikdy nevyskytují a můžeme se jim pouze přiblížit v pokusech.

Děje jak reverzibilní, tak ireverzibilní probíhající při konstantní teplotě, se nazývají izotermické.

Děj při konstantním tlaku se nazývá izobarický a při konstantním objemu izochorický.

# První věta termodynamiky

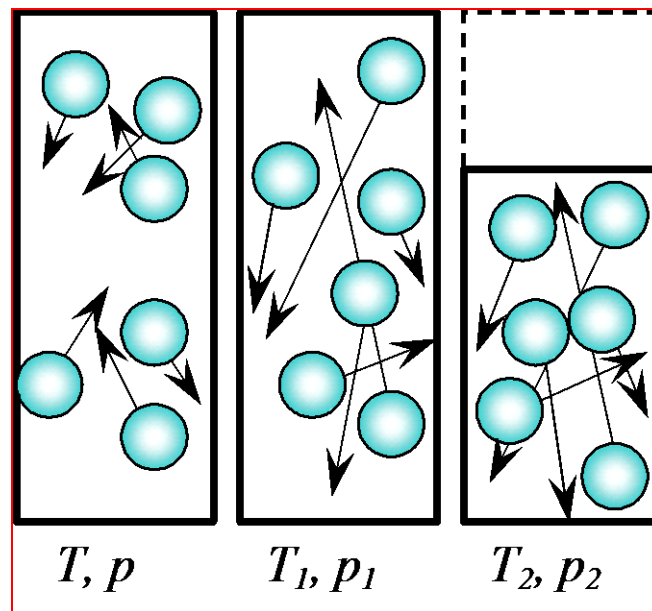
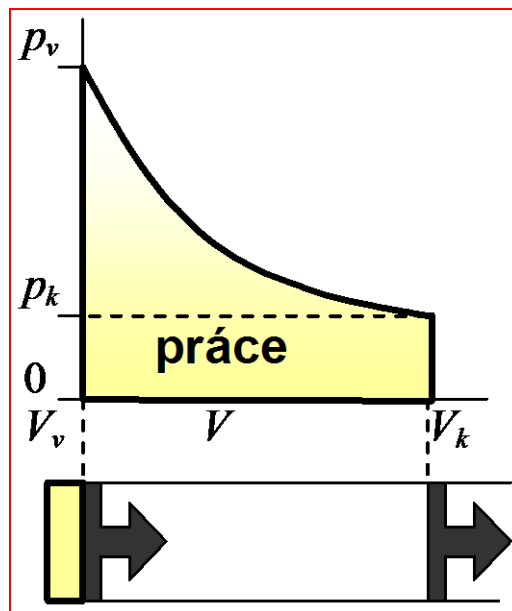
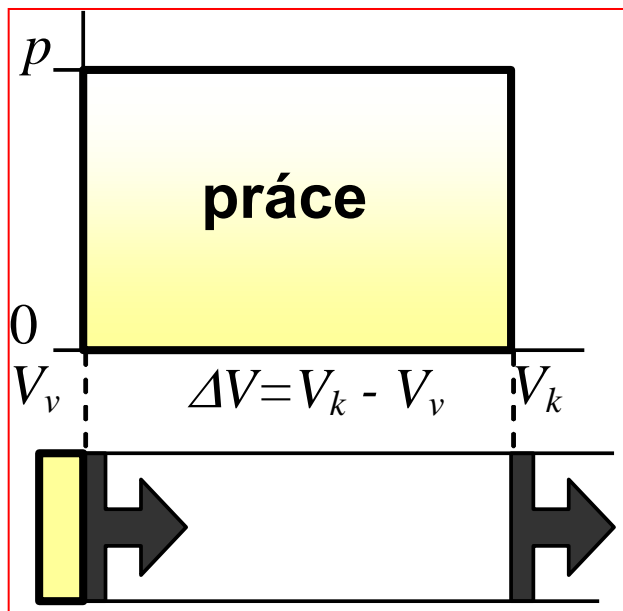
**První věta termodynamiky** je zákonem o zachování energie.

**Definice:** Probíhá-li děj v izolovaném systému jakýkoliv děj, zůstává celková energie systému konstantní.

Probíhá-li děj v neizolovaném systému, spojený s výměnou energie mezi systémem a okolím, je změna energie systému až na znaménko rovna změně energie okolí.

Vyčleníme-li z celkové energie systému kinetickou a potenciální energii systému jako celku, pak zbývající energii nazýváme **vnitřní energii systému U**.

# Objemová práce a teplo



# První věta termodynamiky

**Vnitřní energie systému** se rovná součtu všech druhů energií přítomných v systému, jako například kinetické energie molekul, energie vazeb elektronů a jader, potenciální energie magnetických polí apod.

**Vnitřní energie je stavovou funkcí**, tzn. že přechodu z jednoho stavu do druhého odpovídá vždy táž změna vnitřní energie  $\Delta U$ , i když byl přechod uskutečněn po různých cestách.

Energie se mezi systémy může vyměňovat ve formě tepla nebo práce.

**Práce systémem přijatá:  $+W$ , teplo systémem přijaté:  $+Q$**

# První věta termodynamiky

$$\Delta U = Q + W$$

Vzrůst vnitřní energie systému je při jakémkoliv ději roven součtu tepla a práce, které systém při tomto ději přijal.

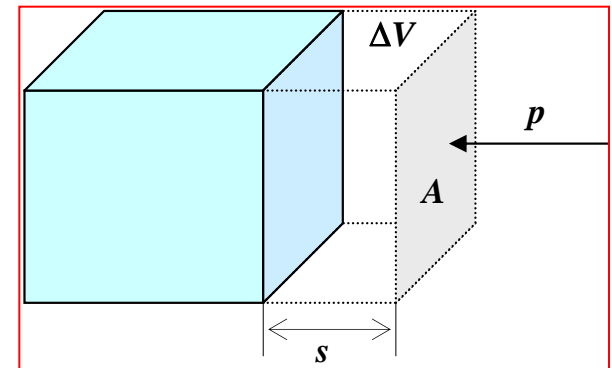
Pro nekonečně malou změnu systému:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Kde:

$dU$  - úplný (totální) diferenciál vnitřní energie  $U$  (stavové funkce)

$\delta Q$ ,  $\delta W$  - nejsou úplnými diferenciály, neboť  $Q$  a  $W$  nejsou stavové veličiny



# Termochemie

Část chemické termodynamiky zabývající se tepelnými efekty při chemických reakcích.

Pokud dochází k uvolňování tepla (tj. teplo se odevzdává do okolí)  
- reakce exotermní.

Pokud je teplo pohlcováno - reakce endotermní.

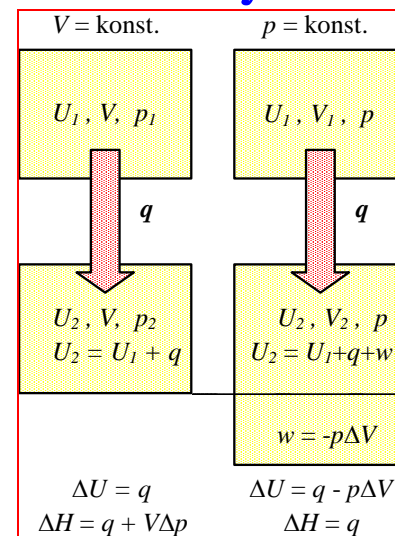
Teplo, které se uvolňuje nebo pohlcuje se nazývá tepelné zabarvení reakce.

Hodnota reakčního tepla záleží na způsobu, který reakce probíhá, tj. na cestě děje.

# Termochemie

Jestliže pro chemickou reakci předpokládáme  $dp = 0$ , odpovídá výměnné teplo změně stavové funkce  $H$ , která se nazývá **entalpie** definovaná pro zjednodušení výpočtu izobarických dějů rovnicí:

$$H = U + pV$$



Reakční teplo je definováno jako teplo soustavu přijaté - endotermní reakce: +,  
exotermní reakce:

Reakční teplo závisí na teplotě, při níž reakce probíhá a proto se absolutní teplota vyznačuje u symbolu  $\Delta H_t$ .

# Termochemie

Výchozí látky i produkty jsou uvažovány ve standardních stavech:

- plyny v ideálním stavu a kapaliny - za tlaku  $1,01325 \cdot 10^5$  Pa a při uvedené teplotě
- tuhé látky ve formě nejstálejší krystalové modifikace - za těchto podmínek

Takto vymezené reakční teplo - standardní reakční teplo  
(termodynamické funkce)

Z této skutečnosti vyplývají dva důležité termochemické zákony:

- První termochemický zákon - reakční teplo dané reakce a reakční teplo téže reakce, avšak probíhající opačným směrem, je za téže teploty stejné až na znaménko:



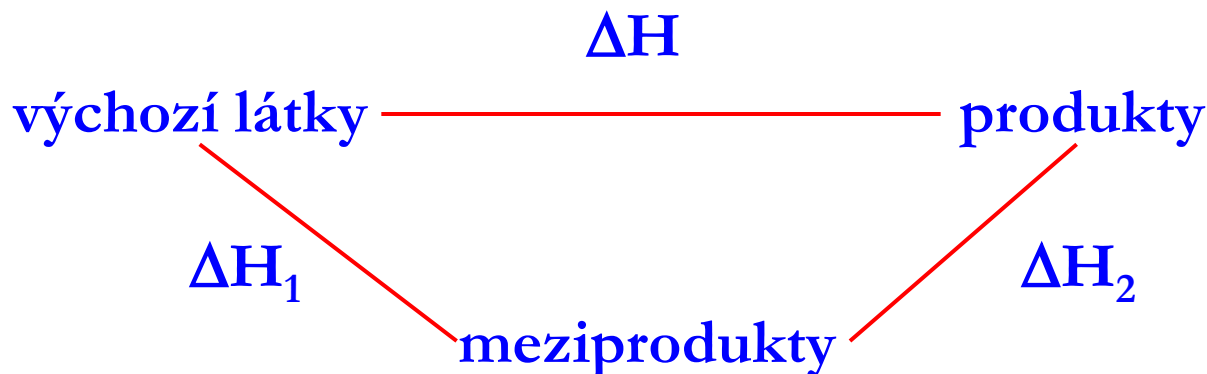
g - gaseous - plynné skupenství



# Termochemie

- Druhý termochemický zákon, tzv. Hessův říká, že izobarické reakční teplo dané reakce je součtem izobarických tepel postupně prováděných reakcí, které vycházejí z týchž počátečních podmínek a končí tvorbou týchž produktů jako uvažovaná reakce.

Schématické znázornění:



Platí tedy:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

## Druhá věta termodynamiky

**Termodynamika** - hledání odpovědi na otázku, zda je daná chemická nebo fyzikální přeměna uskutečnitelná.

**První věta termodynamiky** žádné kritérium v uvedeném smyslu neposkytuje.

Na jejím základě nelze například řešit otázku, bude-li daná chemická reakce probíhat spontánně (bez dodání energie z vnějšku) či nikoliv.

Odpověď může dát **druhá** věta, lépe řečeno stavová funkce, která je jejím důsledkem.

Formulována v létech 1850-1 Clausiem a Thomsonem.

## Druhá věta termodynamiky

- **Clausius** - teplo nemůže samovolně přecházet ze soustavy o nižší teplotě do soustavy o teplotě vyšší,
- **Thomson** - nelze sestrojít periodicky pracující tepelný stroj, jenž by dodával do okolí práci na úkor tepla, odebíraného jedinému tepelnému rezervoáru, majícímu všude stejnou teplotu.

Každý cyklicky pracující tepelný stroj musí pracovat mezi dvěma tepelnými lázněmi o různých teplotách, přičemž na práci může přeměnit pouze rozdíl mezi teplem  $Q_2$  (přijatým od teplejší lázně o teplotě  $T_2$ ) a teplem  $Q_1$  (odevzdaným lázni chladnější o teplotě  $T_1$ ).

Kolik tepla je možné přeměnit na práci ?

# Druhá věta termodynamiky

Carnotův cyklus - ze všech cyklicky pracujících soustav, pracujících mezi tepelnými rezervoáry o dvou teplotách ( $T_1 < T_2$ ), má reverzibilní pracující soustava největší účinnost, danou výrazem:

$$\eta = -W / Q_2 = (Q_2 + Q_1) / Q_2 = (T_2 - T_1) / T_2$$

Obecný cyklický děj - soustava přichází postupně do styku s velkým počtem lázní o různých teplotách  $T_i$  a přitom od každé lázně získá teplo  $Q_i$ :

$$\sum Q_i / T_i \leq 0$$

Roste-li počet lázní nade všechny meze, přechází se od sumace k integraci - matematická formulace druhé věty termodynamiky:

$$\oint dQ / T \leq 0$$

Sčítání diferenciálních přírůstků  $dQ / T$  pro přechod systému po kruhové cestě z určitého výchozího stavu zpět do téhož stavu.

# Entropie a její význam

Rovnice  $\oint dQ / T \leq 0$  platí pro obecný cyklický děj.

Je-li tento děj irreverzibilní, platí vztah:

$$\oint dQ_{\text{ir}} / T < 0$$

Pro reverzibilní cyklus pak platí:

$$\oint dQ_{\text{rev}} / T = 0$$

Tento výraz je úplným diferenciálem stavové funkce - entropie S.

Entropie je definovaná:

$$dS = dQ_{\text{rev}} / T$$

# Entropie a její význam

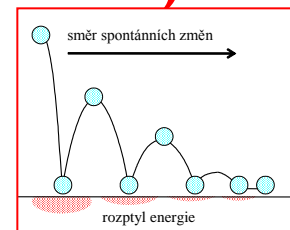
Jak se mění entropie systému při různých dějích ?

**Celková změna entropie je nulová pro látky plus okolí při jakémkoliv reverzibilním ději.**

**U reverzibilního cyklického děje pak platí, že změna entropie je nulová.**

**Probíhá-li naproti tomu v adiabaticky izolovaném systému irreverzibilní děj, celková entropie systému (látek plus okolí) stoupá.**

**Protože všechny spontánní děje jsou irreverzibilní, roste v adiabaticky izolovaném systému entropie tak dlouho, dokud se systém nedostane do rovnováhy.**



# Entropie a její význam

Za rovnováhy je entropie soustavy maximální.

Tuto skutečnost je možné matematicky vyjádřit:

$$(dS)_{Q=0} = 0 ; (d^2S)_{Q=0} < 0$$

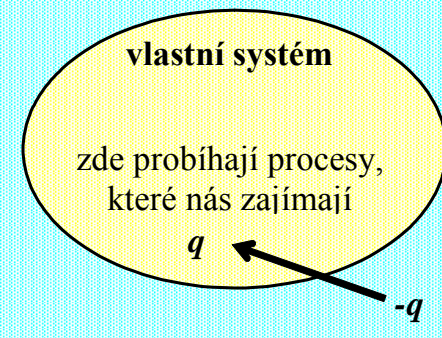
O entropii bylo dokázáno, že je úměrná termodynamické pravděpodobnosti stavu systému podle vztahu:

$$S = k * l * n * \omega$$

kde  $w$  je tzv. termodynamická pravděpodobnost, vyjadřující počet mikrostavů, jimiž může být realizován daný makrostav.

celkový (globální) izolovaný systém

okolí vlastního systému



# Entropie a její význam

Každý biologický systém, kdyby byl ponechán sám o sobě, by velmi rychle procházel z vysoce uspořádaného stavu do stavu naprosto neuspořádaného.

Aby se toto nestalo, musí být stále vykonávána práce, která systém „uspořádává“.

Kontinuální vykonávání této práce vyžaduje zdroj o vyšší teplotě a studený „odpad“

Na zemském povrchu jsou tyto nezbytné izotermické rezervoáry realizovány jednak sluncem a jeho teplem, jednak chladným okolním prostorem.

Uvedená práce se pak podílí na výstavbě uspořádaných biologických struktur z jednoduchých molekul, jako jsou  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  atd.



# Entropie a její význam

Tepelné rozpadové děje pak vrací materiál biologických struktur na původní malé molekuly.

Tato konkurence mezi fotosyntetickou výstavbou a tepelným rozkladem je hnací silou globálních procesů v biosféře a vede k velkým ekologickým cyklům.

Celkový cyklus je exentropický (dochází k celkovému vzrůstu entropie), vzhledem k toku energie od slunce do okolního prostoru.

Místní procesy mohou ale vést k vyšší uspořádanosti systému a tedy i místnímu poklesu entropie.

# Entropie a její význam

## Kritéria spontánnosti průběhu a rovnováhy dějů

Entropie - kritérium spontánnosti chemických a fyzikálních přeměn.

Když změna entropie látek, podléhajících přeměně a změna entropie jejich bezprostředního okolí je kladná, může (ale nemusí) probíhat daná reakce spontánně.

Reakce se zápornou celkovou změnou entropie nemohou nikdy probíhat spontánně.

Za rovnováhy je entropie látek plus okolí maximální.

Pro praktické účely je však entropie, jako kritérium spontánnosti méně vhodná, protože vyžaduje kromě znalosti vlastnosti látek ještě znalost vlastností okolí.

Nutná modifikace kritéria spontánnosti, která by se přímo okolím nemusela zabývat - nové termodynamické funkce - **Gibbsova energie a Helmholtzova energie.**

# Tepelné kapacity

Množství tepla, které je potřebné pro zvýšení teploty různých látek o stejný rozdíl  $dT$ , se liší a závisí na povaze zahříváných látek a na podmínkách, za kterých k zahřívání dochází.

Za konstantního objemu:

$$dq_V = c_V dT$$

$$dU = dq_V + dw = dq_V + 0 = dq_V$$

$$dU = c_V dT$$

$$c_V = dU/dT$$

# Tepelné kapacity

Za konstantního tlaku:

$$dq_p = c_p dT$$

$$dq_p = dH$$

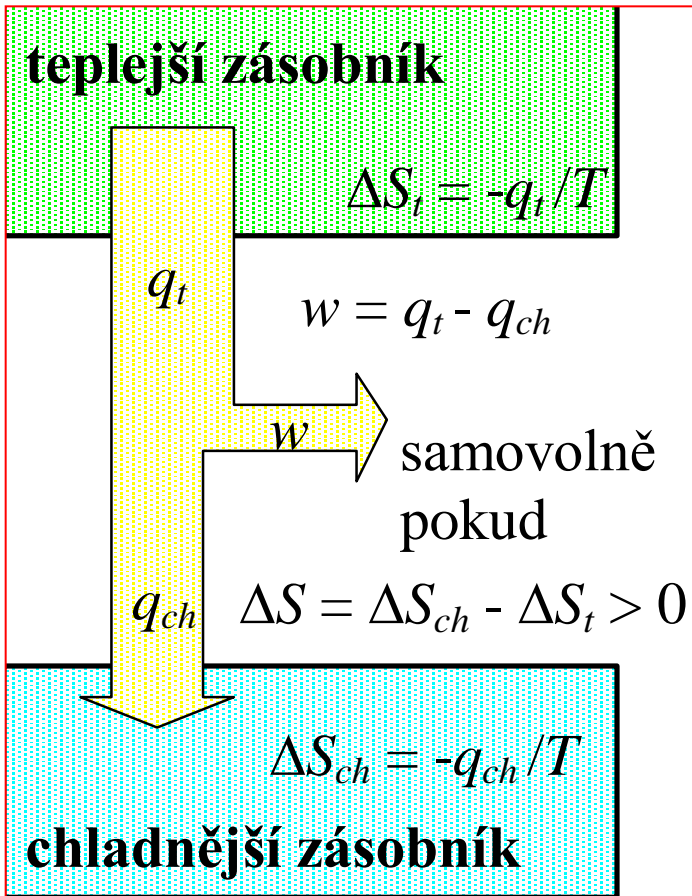
$$c_p = dH/dT$$

$$dH = c_p dT$$

$$H_2 - H_1 = c_p (T_2 - T_1)$$

$$H_2 = H_1 + c_p (T_2 - T_1)$$

# Změna entropie při přenosu tepla



Závislost entropie na teplotě

$$dq_p = c_p dT$$

# Tepelné kapacity - souhrn

- ↪ pokud systém nevyměňuje s okolím teplo a práci, zůstává jeho energie konstantní (zachování energie)
- ↪ při všech samovolných procesech celková entropie systému roste

## Energie

$$dU = dq + dw$$

$$dw = p dV$$

$$dU = dq - p dV$$

$$dH = dq_p$$

## Entropie

$$dS_{\text{celk}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ok}} > 0$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - T dS \quad (p, T = \text{konst.})$$

# Třetí zákon

$$dS \rightarrow 0 \quad \text{pro} \quad T \rightarrow 0$$

## Shrnutí

### Laws of Thermodynamics

- 1) You never get something for nothing
- 2) You never get more than you pay for, and you usually get less
- 3) Perfection is unattainable

Anonymus

### Zákony termodynamiky

- 1) Nikdy nedostaneš nic zadarmo.
- 2) Nikdy nedostaneš víc, než za kolik jsi zaplatil a obvykle dostaneš méně.
- 3) Dokonalost je nedosažitelná.

# Celková změna entropie

## Proces

$$dS_{\text{celk}} > 0$$

$$dS_{\text{celk}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ok}}$$

$$dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ok}} > 0$$

## Rovnováha

$$dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ok}} = 0$$

globální izolovaný systém

okolí

$p, T = \text{konst.}$

vlastní systém  
proces se změnou  
entropie  $\Delta S_{\text{sys}}$

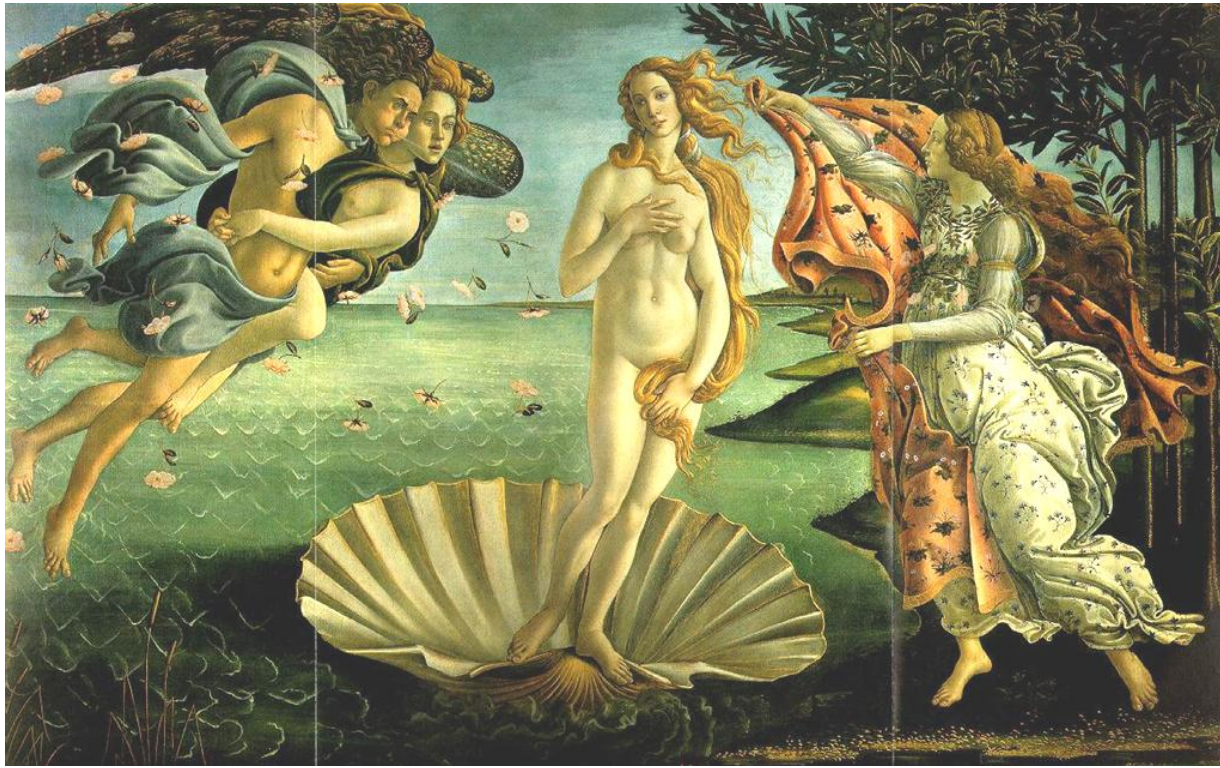
$q$

$-q$

$$\Delta S_{\text{ok}} = -q_p / T$$



# Vznik uspořádaných stavů



Dokonale uspořádaný a nádherný hmotný objekt (uprostřed) může v přírodě vznikat z nepořádku a chaosu (vlevo a vpravo). To rozpoznal už Sandro Botticelli ve svém obraze *Zrození Venuše*.

**Sandro Botticelli** (Alessandro di Mariano Filipepi, 1444/5-1510), *Zrození Venuše* (kolem roku 1485), tempera na plátně, rozměry 172,5x278,5 cm, uloženo v Galleria degli Uffizi, Florencie,

Itálie

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

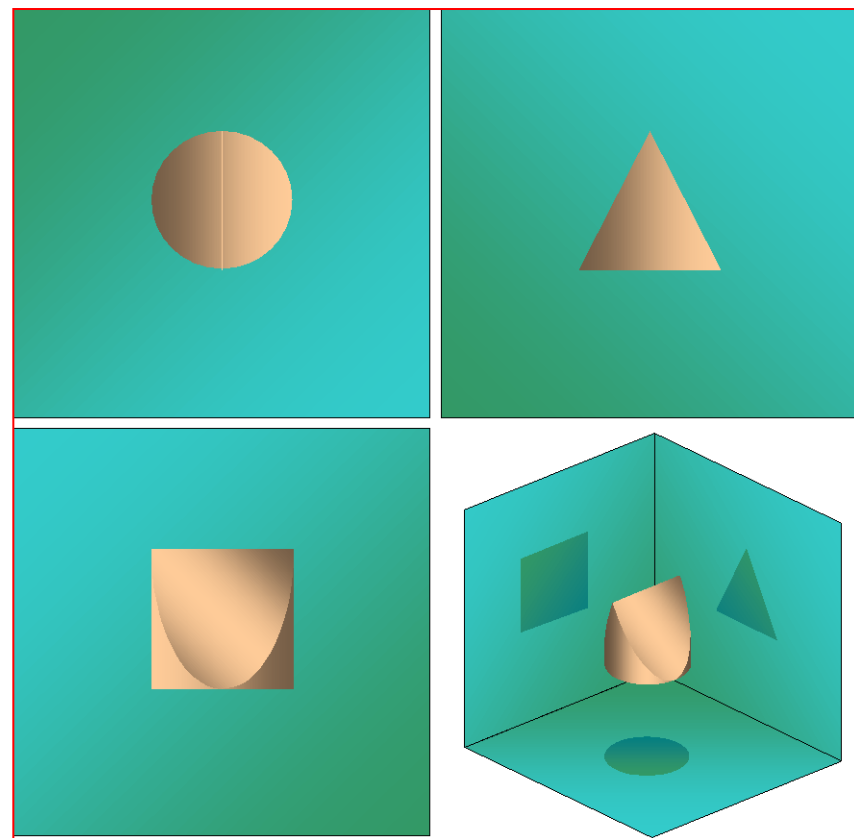
<http://recetox.muni.cz>

# Chemické rovnováhy

# J. W. Gibbs

„One of the principal objects of theoretical research in any department of knowledge is to find the point of view from which the subject appears in its greatest simplicity.“

Jedním z hlavních předmětů teoretického výzkumu v každém oboru vědění je nalezení pohledu, ze kterého se předmět jeví jako nejjednodušší.



# Gibbsova a Helmholtzova energie

Gibbsova energie G je definována vztahem:

$$G = H - TS$$

Helmholtzova energie F pak vztahem:

$$F = U - TS$$

Pro většinu chemických a biochemických dějů je výhodnější použití Gibbsovy energie.

# Gibbsova a Helmholtzova energie

Pro **Gibbsovu energii** je možné odvodit, že její změna za rovnováhy je nulová.

Pak platí, že:

$$\Delta G_{p,T} = 0$$

Hodnota  $\Delta G$  se vztahuje pouze k látkám samotným, ale ne k jejich okolí.

Pro spontánně probíhající izotermicko-izobarický děj pak platí:

$$\Delta G_{p,T} < 0$$

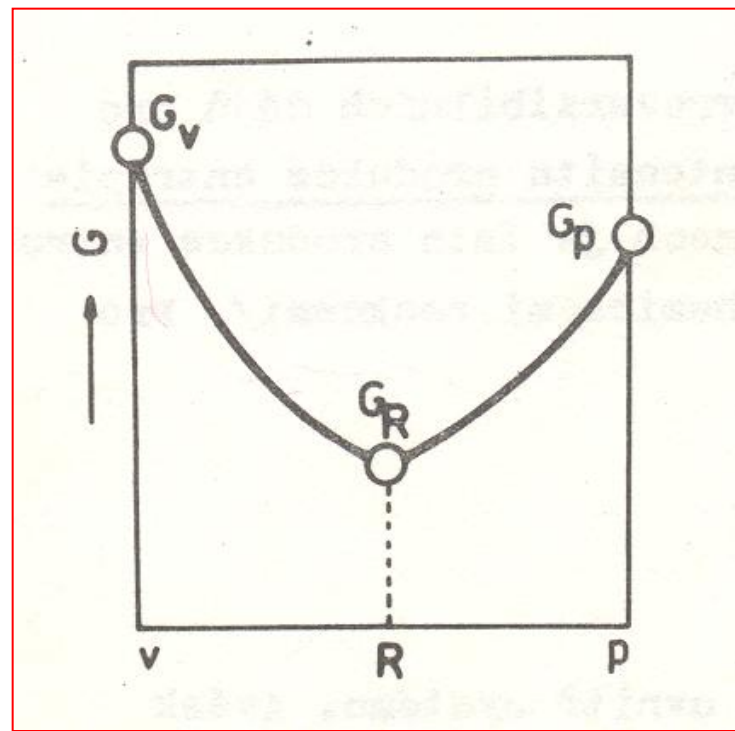
Spontánně tedy probíhají reakce se zápornou hodnotou  $\Delta G$ . Tedy reakce ve smyslu reakčního schématu zleva doprava - reakce exergonické.

# Gibbsova a Helmholtzova energie

V případě kladné hodnoty  $\Delta G$  se jedná o reakci endergonickou, která probíhá spontánně zprava doleva.

Za rovnováhy dosáhne Gibbsova energie svého minima.

$$(d^2 G)_{p,T} > 0$$



# Gibbsova a Helmholtzova energie

**Fyzikální význam Gibbsovy energie** - změna Gibbsovy energie příslušného děje udává maximální práci, kterou je uvedený děj schopen produkovat při svém reverzibilním izotermicko-izobarickém průběhu, zmenšenou o hodnotu práce objemové.

Naproti tomu **úbytek Helmholtzovy energie** systému při izotermicko-izochorickém ději je roven maximální práci (tj. včetně práce objemové), kterou děj odevzdává do okolí při svém reverzibilním průběhu.

# Gibbsova funkce

## Termodynamická rovnováha

$$dG = 0$$

## Gibbsova funkce

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (p = \text{konst.})$$

$$dG = dH - TdS \quad (T = \text{konst.})$$

## Závislost Gibbsovy funkce na teplotě a tlaku

$$dG = -SdT$$

$$G_2 = G_1 - S(T_2 - T_1)$$

$$\Delta G_{2, \beta-\alpha} = \Delta G_{1, \beta-\alpha} - \Delta S_{\beta-\alpha}(T_2 - T_1)$$

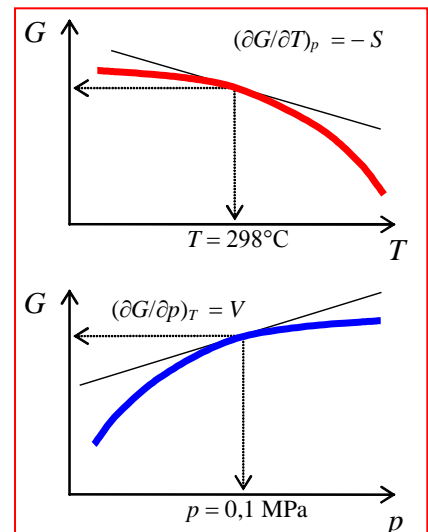
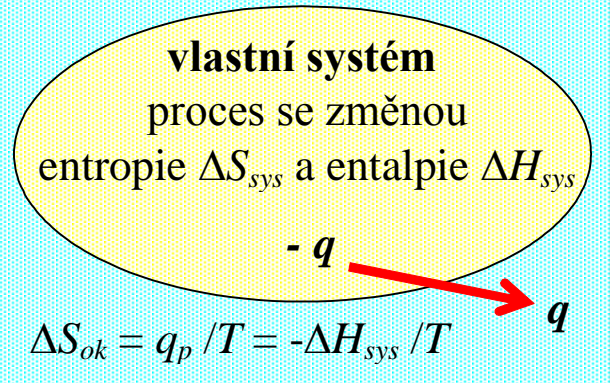
$$dG = Vdp \quad (\text{konst. } T)$$

$$G_2 = G_1 + \Delta G = G_1 + V(p_2 - p_1)$$

globální izolovaný systém

okolí

$p, T = \text{konst.}$





# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Ve směsi plyných složek majících celkový tlak  $P$ , parciální tlak  $P_A$  složky  $A$  může být vyjádřen vztahem:

$$P_A = x_A * P$$

kde  $x_A$  je molární frakce  $A$

$$x_A = n_A / \sum n_j$$

kde  $\sum n_j$  je celkový počet molekul přítomných v plynu a  $P$  je celkový tlak.

Potom fugacita plynu ve směsi je dána:

$$f_A = Q_A * x_A * P \cong P$$

# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

## Standardní stavy

Standardní stav reálného plynu A definujeme jako takový stav, v němž má tento plyn fugacitu  $f_A^0 = 101,325 \text{ kPa}$  a v němž se navíc chová tak, jako by byl plynem ideálním.

To znamená, že pro plyn má aktivita vlastně význam relativní fugacity  $(f_T)_A$  vztažené na fugacitu standardního stavu  $f_A^0 (= P^0)$ :

$$a_A = f_A / f_A^0 = f_A / P^0 = (f_T)_A$$

# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

**Aktivní koeficienty** – analogicky plynné fázi, můžeme vyjádřit chemický potenciál složky A v kapalném roztoku vztahy:

$$\mu_A = \mu_A^0 \text{ čisté kapaliny} + R * T * \ln (f_A / f_A \text{ čisté kapaliny})$$

nebo

$$\mu_A = \mu_A^0 \text{ čisté kapaliny} + R * T * \ln \gamma_A x_A$$

Výraz  $f_A / f_{\text{ref}} = \gamma_A * x_A = a_A$  vyjadřuje aktivitu látky, to znamená, že  $a_A$  je měřením jak aktivní je látka v daném stavu (například ve vodném roztoku) ve srovnání se stavem referenčním (například čistá kapalina za stejné T a P);  $\gamma_A$  je aktivní koeficient definovaný daným vztahem.

# Procesy v chemicky nereaktivních soustavách

## Fáze × skupenství

Fáze: relativně homogenní fyzikální a chemické vlastnosti; oddělená od jiných fází ostrým rozhraním (mechanicky separovatelná)

Skupenství: plynné, kapalné, pevné

Složka: skutečná nebo fiktivní látka, pomocí které popisujeme složení fází

## Fázové přeměny čistých látek

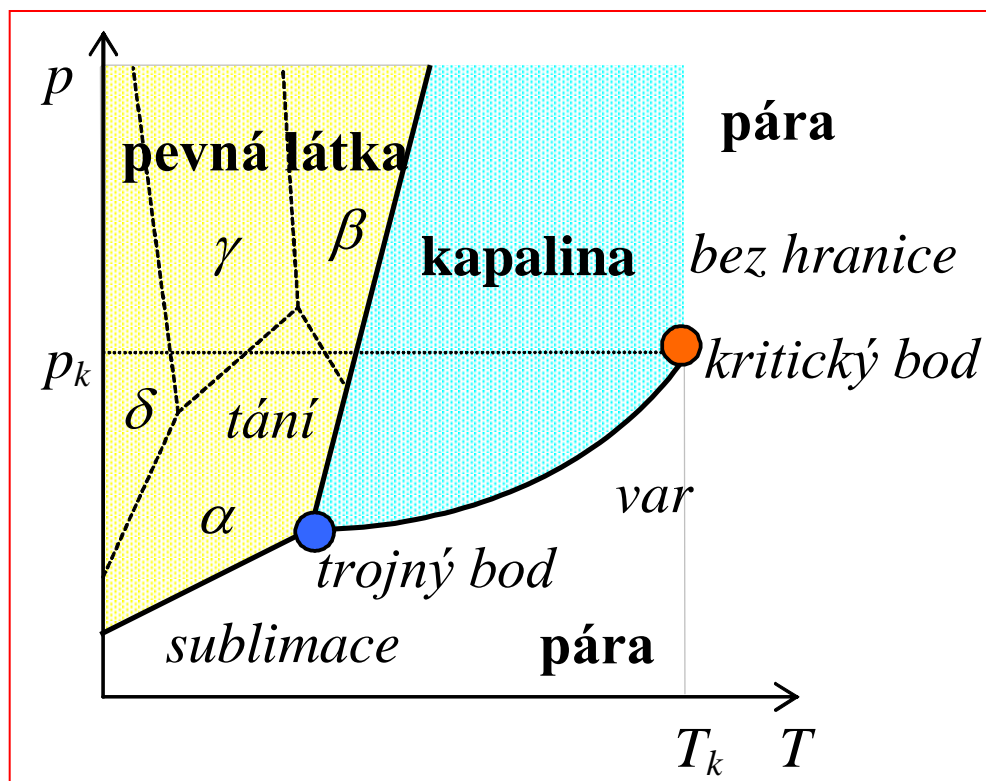
Tání

Var

Sublimace

Polymorfní přeměny

## Fázový diagram



# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Procesy fázového přenosu – reversibilní přenos látky A mezi dvěma fázemi (1 a 2):



kteřé mohou být například ovzduší a voda nebo organická fáze a voda.

Za dané T a daného P, energetický stav látky A v každé fázi je vyjádřen odpovídajícím chemickým potenciálem (při výběru čisté kapaliny A jako referenčního stavu):

$$\mu_1 = \mu^0_{\text{čisté kapaliny A}} + R * T * \ln \gamma_1 x_1$$

$$\mu_2 = \mu^0_{\text{čisté kapaliny A}} + R * T * \ln \gamma_1 x_1$$

Tok látky A z fáze, ve které má látka A vyšší chemický potenciál do fáze, ve které má nižší chemický potenciál vede ke stavu, kdy si tyto dva chemické potenciály jsou si rovny.

# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

V rovnováze, kdy platí:

$$\mu_1 = \mu_2$$

dostaneme:

$$R * T * \ln \gamma_1 x_1 = R * T * \ln \gamma_2 x_2$$

Úpravou dostaneme:

$$R * T * \ln x_1 / x_2 = - (R * T * \ln \gamma_1 - R * T * \ln \gamma_2)$$

Levá strana rovnice vyjadřuje relativní zastoupení látky A (molární frakce) ve dvou fázích v rovnováze.

Toto relativní zastoupení se běžně vyjadřuje jako rozdělovací koeficient  $K_{12}'$  látky A mezi dvěma fázemi.

$$K_{12}' = x_1 / x_2$$

Chemické reakce – rovnovážné konstanty, kinetické parametry



$$\ln K = \ln (cC * cD / cA * cB) = - \Delta G / R * T$$

# Rovnováhy

Pokud je určité množství látky přeneseno z jednoho bodu do druhého, změní se Gibbsova funkce v prvním bodě o  $-m_{i,1} dn_i$  a v druhém bodě o  $+m_{i,2} dn_i$ . Celková změna je  $dG = (m_{i,2} - m_{i,1})dn_i$ .

Pokud je chemický potenciál v prvním bodě vyšší než ve druhém, je přechod spojen s poklesem  $G$  a dojde k němu spontánně.

Pouze když platí  $m_{i,1} = m_{i,2}$  a chemické potenciály dané látky se v různých částech systému vyrovnají, nedochází k další změně  $G$ .

V tomto případě dosahuje systém minimální hodnoty Gibbsovy funkce a maximální entropie.

Tento stav označujeme jako rovnováhu.

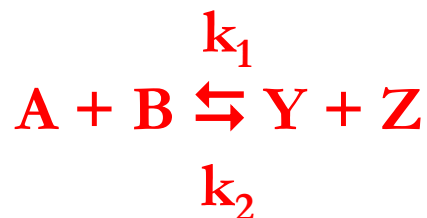
To platí jak pro přechody mezi různými body v jedné fázi, tak i mezi fázemi.

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} dn_i = \bar{G}_i dn_i = \mu_i dn_i$$

# Chemické rovnováhy

## Mobilní rovnováha a zákon Guldbergův - Waagův

Vratné reakce - probíhají současně oběma směry:



Výsledná rychlost přeměny výchozích látek A a B na produkty Y a Z je dána součtem rychlostí reakcí v obou směrech.



# Chemické rovnováhy

Rychlost výsledné přeměny je tedy:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 * c_A * c_B - k_2 * c_Y * c_Z$$

Po určité době se rychlosti  $v_1$  a  $v_2$  vyrovnají a celková rychlost reakce vklesne na nulu.

Obě reakce probíhají sice i nadále, ale složení soustavy se již nemění - dojde k ustavení chemické rovnováhy.

Za rovnováhy tedy platí:

$$k_2 * (c_Y)_r * (c_Z)_r = k_1 * (c_A)_r * (c_B)_r$$

$r$  ... označuje rovnovážnou relativní koncentraci - dále již není uváděn

# Chemické rovnováhy

Koncentrace složek (případně parciální tlaky plynů) je nutno v tomto případě považovat za relativní, tj. bezrozměrné veličiny, vztažené na určité standardní hodnoty ( $p^0$ ,  $c^0$ ).

Standardní stav ideálního plynu, je stav kdy má plyn za uvedené teploty tlak  $p^0 = 101\,325\text{ Pa}$ .

Za standardní stav u rozpuštěných látek se často volí jednomolární ( $c_0 = 1\text{ mol.l}^{-1}$ ) ideální roztok složky za tlaku  $p^0$  a udané teploty.

# Chemické rovnováhy

Platí:

$$(c_Y) * (c_Z) = K_C * (c_A) * (c_B)$$

kde:

$$K_C = k_1 / k_2$$

což je zákon chemické rovnováhy (Guldbergův - Waagův)

# Chemické rovnováhy

Pro obecný případ reakce:



musí mít podle G. W. zákona soustava, v níž probíhá uvažovaná vratná reakce, za rovnováhy vždy takové složení, aby relativní koncentrace složek splňovaly rovnici:

$$(c_Y)^y * (c_Z)^z = K_C * (c_A)^a * (c_B)^b$$

Konstanta úměrnosti  $K_C$  je tzv. rovnovážná konstanta.

Vyjadřování rovnovážného složení směsi složek relativními koncentracemi složek je obvyklé pro reakce v roztocích.

V případě reakcí v plynné fázi je možné rovnovážné složení vyjádřit také relativními parciálními tlaky složek a příslušná rovnovážná konstanta se pak označuje  $K_p$ .

Hodnoty  $K_C$  a  $K_p$  jsou ovšem obecně různé.

# Stupeň konverze a jeho změny

Stupeň konverze a je veličina, jejichž hodnoty ukazují, do jaké míry se výchozí látka za daných podmínek přeměnila v produkty.

Je definován poměrem látkového množství  $(n_A)_{zreag}$  zvolené složky směsi A, které se chemicky přeměnilo, než soustava dospěla za daných podmínek do rovnováhy k látkovému množství  $(n_A)_0$  téže složky A, obsaženému ve výchozí reakční směsi.

# Stupeň konverze a jeho změny

Množství látky  $(n_A)_{\text{zreag}}$ , které se přeměnilo, je pak dáno rozdílem počátečního látkového množství  $(n_A)_0$  a rovnovážného látkového množství dané složky  $(n_A)_r$ :

$$\alpha = (n_A)_{\text{zreag}} / (n_A)_0 = (n_A)_0 - (n_A)_r / (n_A)_0$$

Z hodnoty **stupně konverze dané složky** je možno vypočítat rovnovážné složení reakční směsi za předpokladu, že známe složení počáteční.

Ze známé hodnoty  $K$  je možno naopak vypočítat hodnotu  $\alpha$ .

# Rovnováhy v roztocích elektrolytů

Látky rozdělujeme z hlediska jejich schopnosti štěpit se v roztoku (případně tavenině) na elektricky nabitě částice na elektrolyty a neelektrolyty.

Elektricky nabitě částice vznikající štěpením elektrolytů se nazývají ionty.

Ion s kladným nábojem se nazývá kationt, se záporným nábojem aniont.

Proces, při se molekuly elektrolyzou ve vodném roztoku (případně tavenině) štěpí na ionty, se nazývá elektrolytická disociace.

Elektrolyty dělíme na **silné a slabé**.

# Rovnováhy v roztocích elektrolytů

Silné elektrolyty jsou v roztoku o libovolné koncentraci prakticky úplně rozštěpeny na ionty.

Silnými elektrolyty jsou téměř všechny soli anorganických i organických kyselin, některé hydroxidy a silné kyseliny.

Slabé elektrolyty jsou v roztoku rozštěpeny pouze částečně.

V roztocích slabých elektrolytů jsou vedle iontů přítomny i nedisociované molekuly.

K slabým elektrolytům patří slabé kyseliny a slabé zásady.



# Rovnováhy v roztocích elektrolytů

Ionty vzniklé elektrolytickou disociací, jsou v roztocích relativně volně pohyblivé.

Nejsou to však zcela volné ionty, dochází k silným interakcím s molekulami vody a následně pak koordinaci určitého počtu molekul rozpouštědla kolem disociovaných iontů ve formě tzv. solvatačního obalu (hydratační v případě vody).

**Hydratační číslo** - počet molekul vody vázaných na jeden iont a s tímto iontem se také pohybujících.

# Slabé kyseliny

## Rovnováhy v roztocích slabých elektrolytů

Slabé elektrolyty - slabé kyseliny a slabé zásady

Po přidání slabé kyseliny do vody se rozštěpí část molekul kyseliny na ionty vodíkové a na příslušné anionty.

Označíme-li slabou kyselinu obecným symbolem HA a její anion  $A^-$ , můžeme napsat pro disociaci slabé kyseliny v roztoku:



# Slabé kyseliny

Elektrolytická disociace slabých elektrolytů je tedy zvratným dějem, vedoucím k ustavení disociační rovnováhy.

Tuto rovnováhu můžeme charakterizovat disociační konstantou  $K_a'$  slabé kyseliny:

$$K_a' = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

Podobnou rovnováhu můžeme uvažovat i v roztocích slabých zásad a pro příslušnou disociaci psát:



$$K_b' = [\text{B}^+] * [\text{OH}^-] / [\text{BOH}]$$

Hodnota disociační konstanty je mírou síly slabé kyseliny nebo zásady. Čím menší je  $K_a'$ , resp.  $K_b'$ , tím slabší je kyselina nebo zásada. Disociace slabého elektrolytu roste se zředěním roztoku.

# Disociace vody a pH

Experimentálně bylo zjištěno, že i molekuly vody jsou částečně disociovány v ionty:



Také u této disociace se ustaví disociační rovnováha, kterou je možno charakterizovat disociační konstantou vody  $K_{\text{H}_2\text{O}}'$ :

$$K_{\text{H}_2\text{O}}' = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$$

# Disociace vody a pH

Vzhledem k tomu, že disociační stupeň je v tomto případě velmi malý, je možno rovnovážnou koncentraci nedisociovaných molekul vody považovat za konstantní a spojit ji s disociační konstantou vody do nové konstanty, nazývané iontový produkt vody  $K_V'$ :

$$K_V' = K_{H_2O}' * [H_3O^+]^2 * - [H_3O^+] * [OH^-]$$

Tato konstanta závisí pouze na teplotě a pro 25 °C má hodnotu  $1.008 * 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$ .

# Disociace vody a pH

Z uvedené rovnice plyne, že rovnovážná koncentrace  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  a  $[\text{OH}^-]$  musí být ve vodě i ve vodných roztocích takové, aby jejich součin byl roven  $K_V'$ .

V neutrální zředěném vodném roztoku je tedy:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$$

Známe-li koncentraci jednoho iontu, můžeme spočítat koncentraci druhého.

Sorenson - zavedení vodíkového exponentu - pH

Kvantitativní míra kyselosti vodíkových iontů je aktivita hydroxoniových iontů a pH je definováno:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

# Disociace vody a pH

Pouze ve zředěných roztocích, v nichž jsou aktivitní koeficienty přibližně jednotkové, je možné použít rovnici:

$$\text{pH} \approx \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Použijeme-li pro iontový produkt  $K_v$  přibližnou hodnotu  $1 \cdot 10^{-14}$  a víme-li, že v čisté vodě je koncentrace hydroxoniových a hydroxidových iontů stejná, pak platí:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log [10^{-7}] = 7$$

V neutrálním prostředí je pak  $\text{pH} = 7$ , v kyselém je  $\text{pH} < 7$  a v alkalickém je  $\text{pH} > 7$ .

# Disociace vody a pH

Při výpočtu pH silných kyselin je možno ztotožnit koncentraci iontů s koncentrací kyseliny, vzhledem k úplné disociaci.

Hodnotu pH pak vypočteme z jeho definičního vztahu.

Při výpočtu pH silné zásady používáme vztahu:

$$pK_V' = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

kde:

$$pK_V' = \log K_V'$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$



# Disociace vody a pH

U slabých kyselin kyselin, u nichž je nutno počítat pouze s částečnou disociací, vycházíme z platnosti vztahů:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c * \alpha$$

$$\alpha = \sqrt{(\text{K}_a' / c)}$$

Pak platí:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c * \alpha = c * \sqrt{(\text{K}_a' / c)} = \sqrt{(\text{K}_a' * c)}$$

a

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{pK}_a' - \log c) / 2$$

kde:

$$\text{pK}_a' = -\log \text{K}_a'$$

# Hydrolýza solí

Vodné roztoky solí silných kyselin a silných zásad, například NaCl, reagují neutrálně.

Jinak se však chovají ve vodných roztocích soli, jejichž jeden nebo dva ionty přísluší slabému elektrolytu.

Roztoky solí, vzniklých ze silných kyselin a slabých zásad ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) reagují kyselě, roztoky solí slabých kyselin a silných zásad ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) reagují alkalicky.

Důvodem alkalické nebo kyselé reakce roztoků uvedených solí je děj zvaný hydrolýza.

Hydrolýza silného elektrolytu -  $\text{CH}_3\text{COONa}$ :



# Hydrolýza solí

Protože acetátový ion přísluší slabé kyselině octové, musí se v roztoku ustavit rovnováha, odpovídající disociaci této kyseliny, tj. musí vzniknout málo disociovaná  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a musí se příslušně upravit koncentrace  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

K ustavení rovnováhy dochází prostřednictvím vody, s jejímiž molekulami reagují acetátový ion podle rovnice:



Tato rovnice, vyjadřující hydrolytickou reakci, vysvětluje, proč například octan sodný v roztoku reaguje alkalicky.

# Hydrolýza solí

Hydrolytickou reakci můžeme charakterizovat rovnovážnou konstantou:



Vynásobíme-li tuto konstantu prakticky konstantní koncentrací nedisociovaných molekul vody, dostaneme novou, tzv. hydrolytickou konstantu  $K_h'$ :

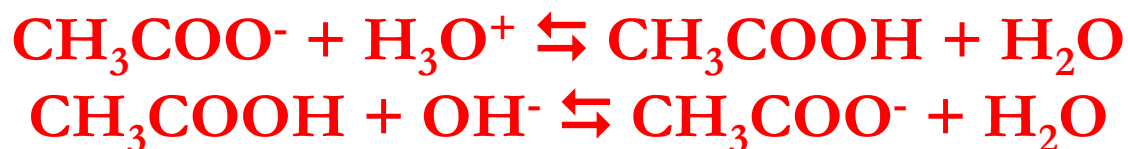


## Pufry (tlumivé, ústojné roztoky)

Systemy sloužící k zachování konstantní hodnoty pH.

Pufr vzniká tak, že k roztoku slabé kyseliny přidáme její sůl se silnou zásadou - kyselý pufr nebo k roztoku slabé zásady přidáme její sůl se silnou kyselinou - alkalický pufr.

Příklad - acetátový pufr:



V prvním případě vzniká v pufru po přidání kyseliny  $\text{H}_3\text{O}^+$  nedisociovaná kyselina octová, ve druhém případě se po přidání zásady zvýší koncentrace acetátu.

V obou případech však zůstane zachována hodnota pH pufru.

## Pufry (tlumivé, ústojné roztoky)

Nejlepší tlumicí schopnost - pufr tvořený slabou kyselinou (nebo slabou zásadou) a její solí v molárním poměru 1 : 1.

Není-li roztok příliš zředěný, je disociační stupeň i stupeň hydrolyzy malý a proto můžeme ztotožnit koncentraci nedisociovaných molekul s analytickou koncentrací kyseliny a koncentraci aniontu s analytickou koncentrací soli:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a' * c_{\text{kys}} / c_{\text{sól}}$$

# Pufry (tlumivé, ústojné roztoky)

Zlogaritmováním dostaneme:

$$\text{pH} = \text{pK}_a' + \log c_{\text{sůl}} / c_{\text{kys}}$$

- Hendersonova - Hasselbachova rovnice pro výpočet složení pufry složeného ze slabé kyseliny a její soli.

V případě výpočtu pH pufry složeného ze slabé zásady a její soli:

$$\text{pH} = \text{pK}_v' - \text{pK}_b' - \log c_{\text{sůl}} / c_{\text{kys}}$$

# Produkty rozpustnosti omezeně rozpustných solí

Je-li do rozpouštědla přidána málo rozpustná sůl ve větším množství než odpovídá nasycenému roztoku, zůstane přebytečné množství soli nerozpuštěno.

Mezi tuhou fází a rozpuštěnou solí se ustaví rovnováha, kterou například pro AgCl je možné vyjádřit:



Tuto rovnováhu je možné po zahrnutí aktivity tuhé fáze do rovnovážné konstanty charakterizovat tzv. součinem (produktem) rozpustnosti P.

$$P_{\text{AgCl}} = (a_{\text{Ag}^+}) * (a_{\text{Cl}^-})$$



# Produkty rozpustnosti omezeně rozpustných solí

Protože se jedná o velmi zředěný roztok, není velkého rozdílu mezi pravým součinem rozpustnosti  $P$  (definovaném aktivitami) a zdánlivým součinem rozpustnosti  $P'$ , definovaném koncentracemi.

Rozpadá-li se molekula elektrolytu obecně na  $n^+$  kationtů a  $n^-$  aniontů, platí pro **produkt rozpustnosti**:

$$P = a_+^{v^+} * a_-^{v^-}$$

# Komplexní elektrolyty

Rovnováhu mezi koncentrací volných iontů  $[\text{Me}^{z+}]$ , koncentrací komplexotvorného činidla  $[\text{X}^{z-}]$  a komplexními ionty  $[\text{MeX}^{z+ + z-}]$  vyjadřujeme následující rovnicí a rovnovážnou konstantou, nazývanou konstanta komplexity (konstanta stability):



$$K' = [\text{MeX}_n^{(z+ + z-)}] / [\text{Me}^{z+}] * [\text{X}^{z-}]^n$$

$$K = a_{\text{MeX}} / (a_{\text{Me}} * a_{\text{X}}^n)$$

Převrácenou hodnotou konstanty stability je tzv. konstanta nestability, nazývaná též disociační konstanta komplexu.

# Dipolární ionty

Aminokyseliny a bílkoviny mají ve svých roztocích schopnost vázat i uvolňovat vodíkové ionty - amfoterní látky - dáno současnou přítomností kyselých i bazických funkčních skupin.

Neutrální vnitřně ionizovaná částice se nazývá **zwitterion**, **obojetný nebo dipolární ion**.

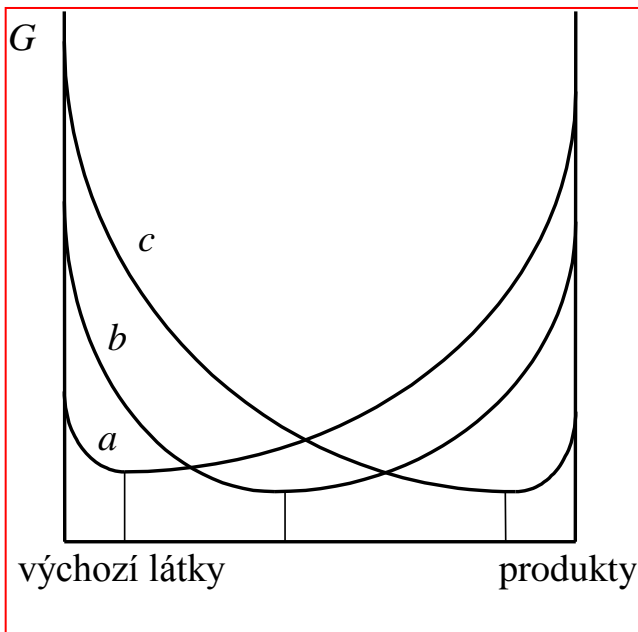
Hodnota pH, při kterém je výsledný náboj dané aminokyseliny nebo bílkoviny roven nule, se nazývá **izoelektrický bod** (počet kladných skupin je roven počtu záporných).

# Roztoky biopolymerů

**Bílkoviny, nukleové kyseliny, polysacharidy, huminové látky -  
komplexní systémy navzájem spřažených rovnováh:**

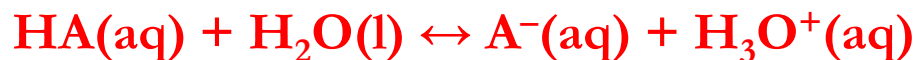
- ↪ rovnováhy uvnitř molekuly biopolymeru
- ↪ rovnováhy mezi molekulami biopolymeru
- ↪ rovnováhy mezi biopolymery a malými ionty

# Důležité rovnovážné konstanty



$$\ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}_r}{RT}$$

## Konstanty kyselosti



$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^{+}} a_{\text{A}^{-}}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^{+}} a_{\text{A}^{-}}}{a_{\text{HA}}} = \frac{a_{\text{H}^{+}} a_{\text{A}^{-}}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^{+}][\text{A}^{-}]}{[\text{HA}]}$$

# Důležité rovnovážné konstanty

## Iontový součin vody (autoprotolýza)



$$K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

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

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{p}K_w = \text{pH} - \log[\text{OH}^-]$$

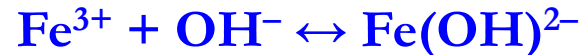
## Součin rozpustnosti



$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3(s)]} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

## Konstanta komplexity



$$K_s = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})^{2-}]}$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2-}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]}{K_s}$$

# Důležité rovnovážné konstanty

## Oxidačně-redukční reakce



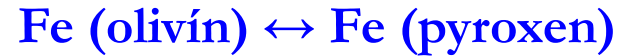
$$DG = -nFE$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$Eh = Eh^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$Eh = Eh^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

## Distribuční koeficient



$$K_D = \frac{[\text{Fe(pyroxen)}]}{[\text{Fe(olivín)}]}$$

# Karbonátový systém

**Neznámé:**



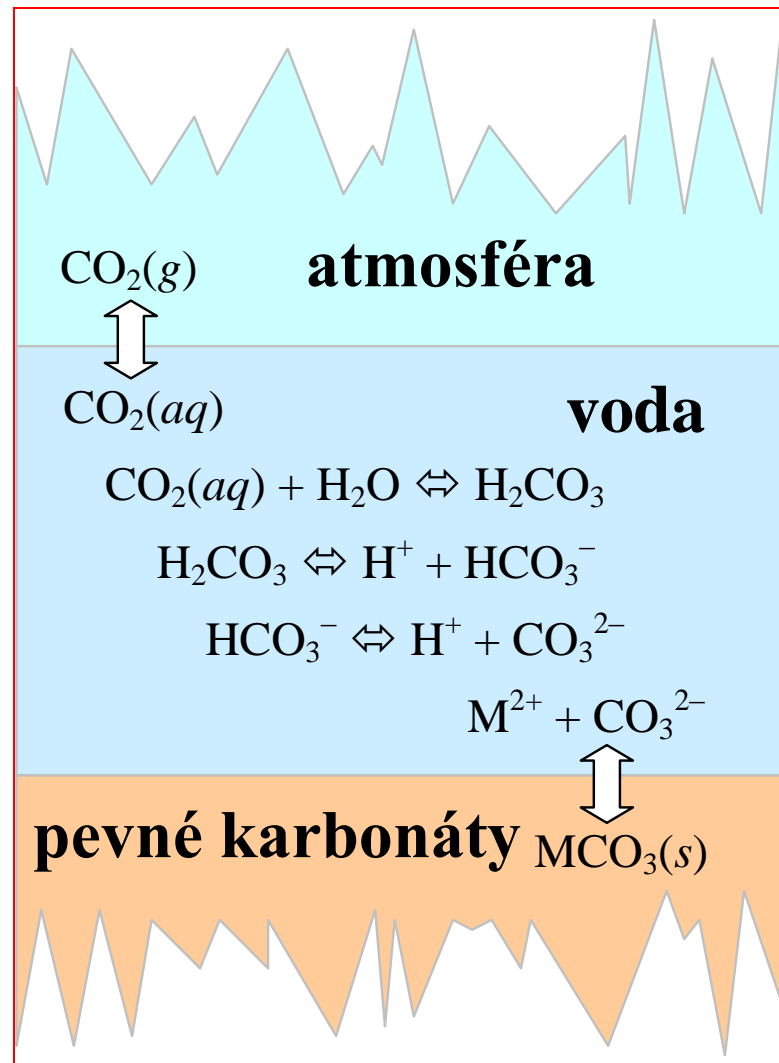
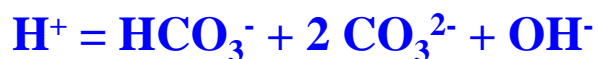
**Rovnovážné konstanty:**



**Hmotová bilance:**

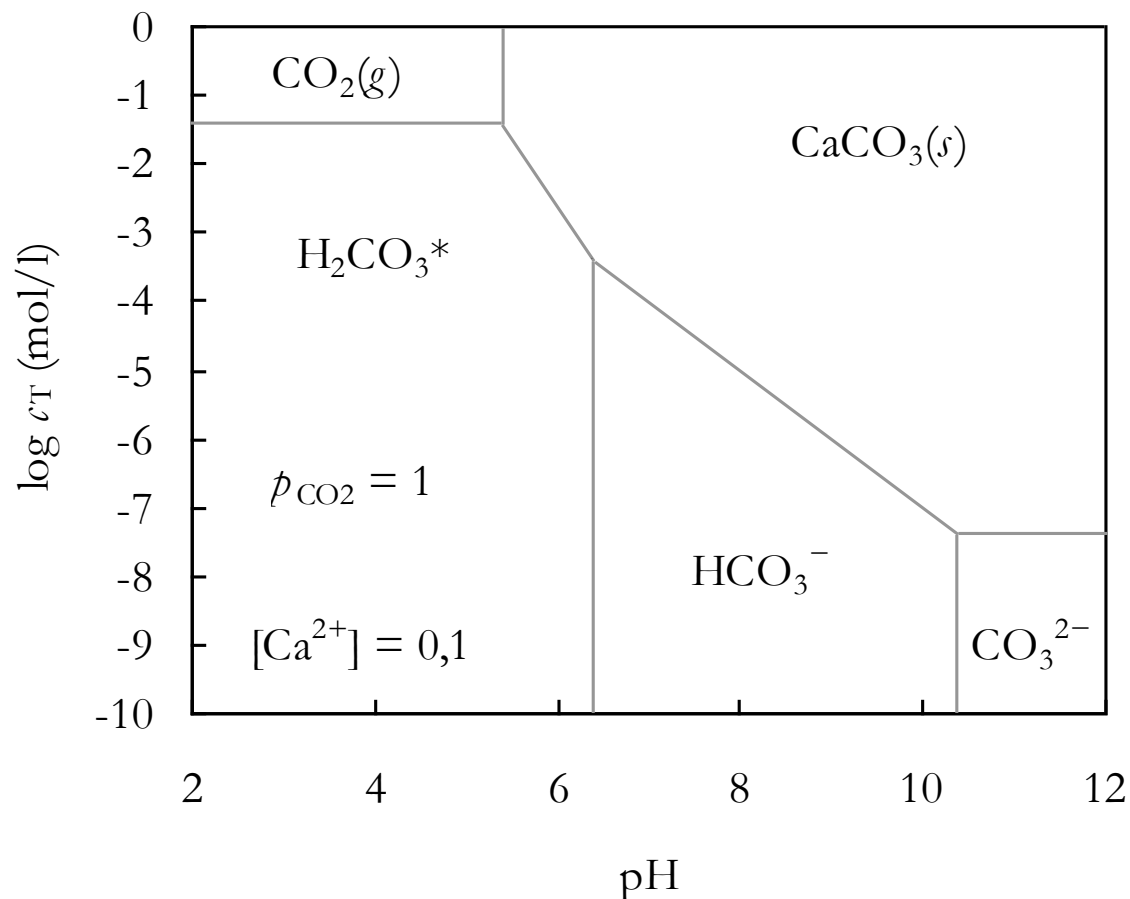


**Elektroneutralita:**





# Karbonátový systém



# Fázové rovnováhy

## Rovnovážné stavy a chemický potenciál

Soustava, ve které za daných vnějších podmínek neprobíhá děj spojený s hmotnou nebo energetickou přeměnou, je v rovnovážném stavu.

V soustavách, ve kterých mohou probíhat chemické děje, se ustavují mezi reagujícími látkami tzv. chemické rovnováhy.

Uvažujeme-li rovnováhu v jedné fázi nebo v soustavě zahrnující několik fází, rozeznáváme rovnováhy homogenní a heterogenní.

Rovnovážný stav je za určitých podmínek jednoznačně charakterizován nulovou změnou entropie (S), Helmholtzovy energie (F) a Gibbsovy energie (G).

# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

**Chemický potenciál** – vyjadřuje, jak by se změnila Gibbsova energie sledované fáze při jednotkové změně látkového množství  $i$ , uskutečněné takovým způsobem, aby teplota, tlak a látková množství všech ostatních složek zůstaly konstantní.

$$\mu_i [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}] = (\delta G / \delta n_i)_{T, P, n_j=i}$$

# Chemický potenciál

Nejčastěji používanou podmínkou rovnováhy uzavřené soustavy, která nevyměňuje s okolím neobjemovou práci a nachází se za podmínek izotermicko-izobarických, vztah:

$$dG = 0$$

Tento vztah se však týká celého systému a proto je nutné jej přeformulovat tak, aby obsahoval veličiny týkající se jednotlivých složek.



Chemický potenciál  $\mu$  (definovaný Gibbsem)

# Chemický potenciál

Máme-li homogenní systém, obsahující více složek, je jeho Gibbsova energie nejen funkcí tlaku a teploty, ale i látkového množství  $n_i$  jednotlivých složek.

Gibbsova energie připadající na jeden mol složky v daném systému za konstantní teploty a tlaku, byla nazvána chemický potenciál

$\mu_i$ .

Změnu Gibbsovy energie jednotlivých složek můžeme vyjádřit součinem  $\mu_i * dn_i$  a pro diferenciální změnu Gibbsovy energie celého systému platí:

$$(dG)_{p,t} = \sum_{i=1}^{i=k} (\delta G / \delta n_i)_{p,T, n_{j \neq i}}$$

$$dn_i = \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i dn_i$$

# Chemický potenciál

Místo absolutní hodnoty chemického potenciálu se počítá s hodnotou vyjádřenou vzhledem k určitému stavu složky, zvolenému za standardní.

Pro chemický potenciál  $\mu$  ideálního plynu je možné odvodit vztah:

$$\mu = \mu^{\ominus} + R * T * \ln p$$

Hodnota  $\mu^{\ominus}$  závisí pouze na teplotě.

Rozdíl hodnot  $\mu - \mu^{\ominus}$  odpovídá práci spojené s reverzibilním převedením jednoho molu plynu z jednotkového relativního tlaku na libovolný tlak  $p$ .

Pro chemický potenciál  $\mu_i$  v roztoku platí obdobný vztah:

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + R * T * \ln a_i$$

# Chemický potenciál

**V heterogenních systémech, je táž složka přítomna ve dvou nebo více fázích současně.**

**Pro rovnováhy v heterogenních systémech platí také termodynamická podmínka rovnováhy za izotermicko-izobarických podmínek:**

$$(dG)_{p,T} = 0$$

**Z této podmínky vyplývá důležitý závěr, že chemický potenciál každé jednotlivé složky musí být při rovnováze ve všech fázích stejný.**

# Chemický potenciál

Označíme-li příslušnost složky k fázi číslicí v závorce (1 až f),  
pak za rovnováhy pro složku i platí:

$$\mu_i(1) = \mu_i(2) = \mu_i(3) = \dots = \mu_i(f)$$

Podmínka pro heterogenní rovnováhu v nejobecnější podobě  
zní:

$$dn_i(1) = dn_i(2) = dn_i(3) = \dots = dn_i(f)$$



# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

**Fugacita** – skutečná míra únikové snahy složky v roztoku.

Můžeme na ní pohlížet jako na jakýsi *idealizovaný parciální tlak* nebo *parciální tlak páry*.

Skutečná rovnost mezi fugacitou a parciálním tlakem ovšem nastává pouze v případech, kdy se pára chová jako ideální plyn.

Za konstantní teploty, kdy látka A je složkou neideálního plynu, změna chemického potenciálu této plynné složky vede k odpovídající změně tlaku:

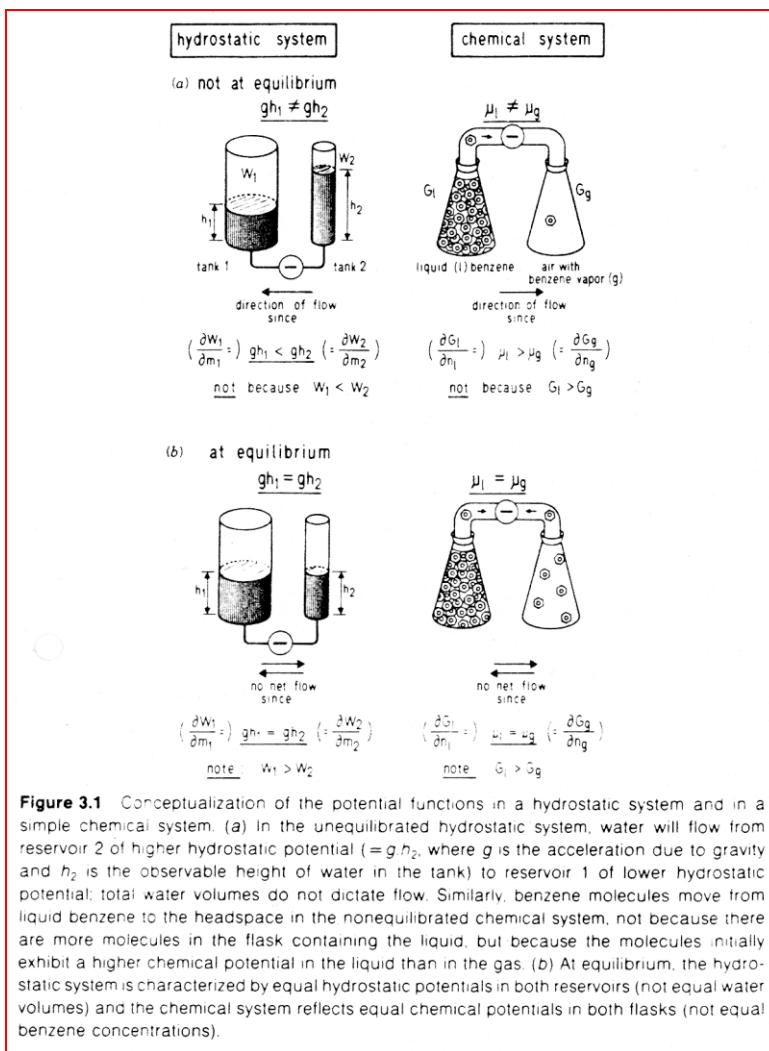
$$(d\mu_A)_T = (V_A / n_A) dP_A$$

Za předpokladu, že se látka chová jako ideální plyn, můžeme nahradit  $V / n_A$  výrazem  $R \cdot T / P_A$

$$(d\mu_A)_T = (R \cdot T / P_A) dP_A$$

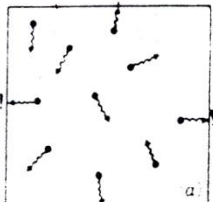
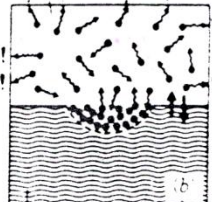
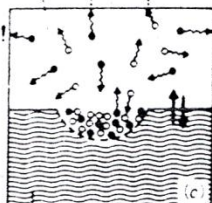
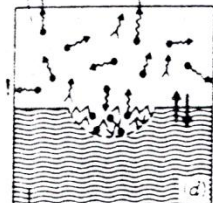
# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

## Fugacita



# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

## Fugacita

<p>measured partial pressure : <math>P_i</math></p>  <p>ideal gas</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: fit-content; margin: 0 auto;"><math>f_i(g) = P_i</math></div>	<p>measured partial pressure : <math>P_i^{\circ}</math></p>  <p>pure organic liquid <math>i</math> (reference state)</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: fit-content; margin: 0 auto;"><math>f_i(l) = f_i(g) = P_i^{\circ}</math></div>
<p>measured partial pressure : <math>x_i P_i^{\circ}</math></p>  <p>ideal liquid solution of <math>i(\bullet)</math> in <math>j(\circ)</math></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: fit-content; margin: 0 auto;"><math>f_i(l) = f_i(g) = x_i P_i^{\circ}</math></div>	<p>measured partial pressure : <math>\gamma_i x_i P_i^{\circ}</math></p>  <p>nonideal liquid solution of <math>i(\bullet)</math> in e.g. water (<math>\circ</math>)</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: fit-content; margin: 0 auto;"><math>f_i(l) = f_i(g) = \gamma_i x_i P_i^{\circ}</math></div>

**e 3.2** Conceptualization of the fugacity of a compound  $i$ : (a) in an *ideal* gas; (b) in the liquid compound  $i$ ; (c) in an *ideal* liquid mixture; and (d) in a *nonideal* liquid mixture in aqueous solution). Note that in (b), (c), and (d), the gas and liquid phases are in equilibrium with one another.

# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Chemický potenciál ideální plynné složky  $A$  v porovnání se standardním stavem ( $\mu_A^0$ ,  $P_A^0$ ) za konstantní teploty, získáme chemický potenciál integrací této rovnice:

$$\int (d\mu_A)_T = R * T \int (1/ P_A) dP_A$$

dostaneme:

$$\mu_A = \mu_A^0 + R * T * \ln P_A / P_A^0$$

Vyjadřuje chemický potenciál ideálního plynu k tlaku. V reálném plynu dochází mezimolekulárním interakcím.

To vedlo k odvození fugacity, jako míře únikové tendence reálného plynu:

$$\mu_A = dG = R * T * d \ln f_A = V_A * dP$$

# Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Integrací v mezích od libovolně zvoleného standardního stavu do stavu daného dostaneme:

$$\mu_A = \mu_A^0 + R * T * \ln f_A / f_A^0$$

Fugacity plynů jsou blízké jejich tlakům.

Vzhledem k neidealitě plynů se používá fugacitní koeficient  $\Theta_A$ :

$$f_A = \Theta_A * P_A$$

Obvykle za environmentálních podmínek (například  $P = 101,325$  kPa)  $\Theta_A$  je velmi blízko hodnotě 1.

# Reálné roztoky

## Ideální roztoky



## Reálné plyny

fugacita

$$f = \gamma p \quad f \rightarrow p \text{ a } \gamma \rightarrow 1 \text{ při } p \rightarrow 0$$

## Reálné kapalné roztoky

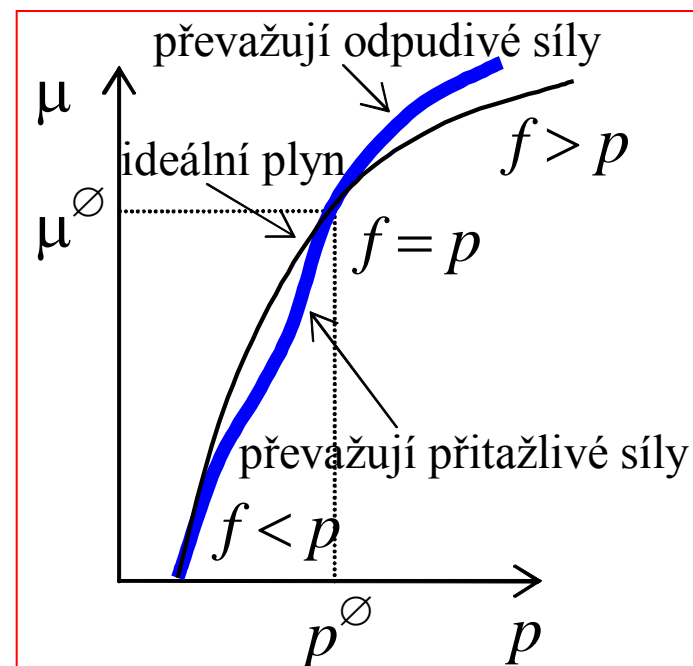
$$a_A = \gamma_A X_A$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A X_A = \mu_A^* + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$$

$$a_A \rightarrow X_A$$

$$\gamma_A \rightarrow 1$$

$$\text{při } X_A \rightarrow 1$$

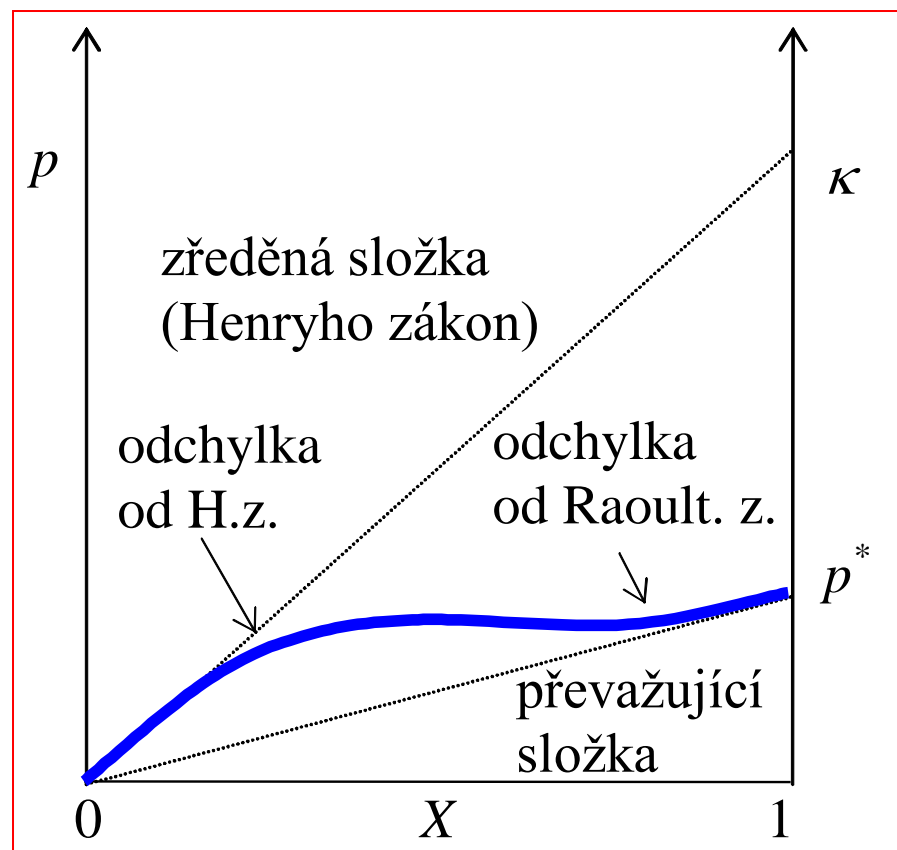


# Reálné roztoky

## Reálné zředěné kapalnÉ roztoky

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B$$

$$a_B \rightarrow m_B \quad \text{a} \quad \gamma_B \rightarrow 1 \quad \text{při} \quad m_B \rightarrow 0$$



# Gibbsův zákon fází

Ze základní podmínky pro termodynamickou rovnováhu vyplývá důležité kritérium pro rovnováhy v heterogenních soustavách - Gibbsův zákon fází:

$$f + v = s + 2$$

kde:

f ... celkový počet fází přítomných v uzavřeném systému

s ... nejmenší počet vzájemně nezávislých chemických složek, kterých je třeba k vyjádření složení kterékoliv fáze

v ... počet proměnných (stupňů volnosti), které lze měnit, aniž se tím změní počet přítomných fází.

**Podle počtu:**

↪ **fází** rozlišujeme soustavy jednofázové (homogenní) a vícefázové (heterogenní)

↪ **složek** - soustavy jednosložkové, dvousložkové atd.

↪ **podle stupňů volnosti** - soustavy univariantní ( $v = 0$ ), univariantní ( $v = 1$ ), bivariantní ( $v = 2$ ) atd.



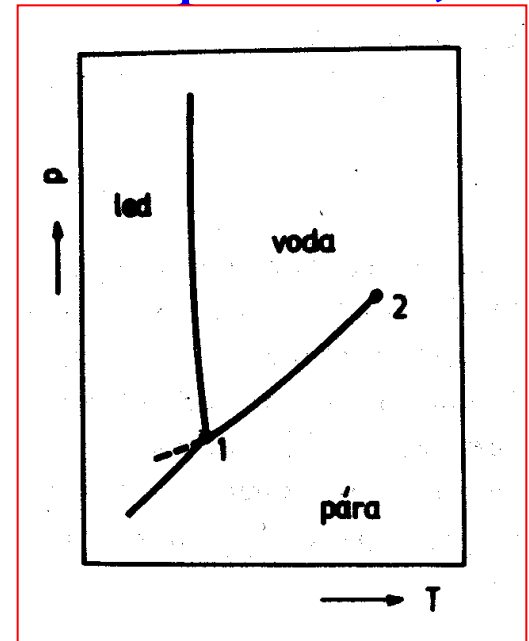
# Jednosložkové soustavy

Podle Gibbsova zákona má jednosložková soustava o **jedné fázi dva stupně volnosti**, o **dvou fázích jeden stupeň volnosti** a má-li **tři**, má počet volnosti roven **nule**.

Počtem stupňů volnosti rozumíme počet intenzivních stavových veličin ( $T$ ,  $p$ , složení všech fází), které můžeme pozměnit, aniž soustava změní svůj fázový stav.

## Příklad:

**Jednosložková soustava - voda** - 2 stupně volnosti  
- vyjádření pomocí stavového diagramu  $p - T$



# Jednosložkové soustavy

Je-li v soustavě **1 fáze - bivariatní systém** - můžeme tedy libovolně změnit **T** i **p** soustavy

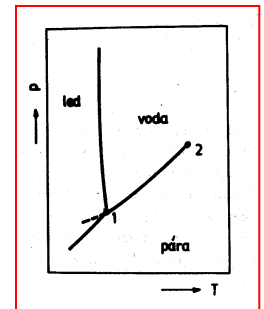
**Podle zvolených hodnot p a T** se dostaneme buď do oblasti fáze plynné (para), tuhé (led) nebo kapalné (voda).

**Zvolením jedné proměnné (T)** je jednoznačně určena hodnota druhé stavové proměnné (p).

Dvojice hodnot **p a T**, odpovídající **koexistenci dvou fází**, leží na **křivkách**, oddělující jednotlivé koexistenční oblasti.

Mají-li v soustavě vedle sebe **koexistovat všechny tři fáze**, tj. led, kapalina a pára, je **soustava invariantní**.

Nemůžeme libovolně určit ani teplotu, ani tlak - tyto hodnoty jsou určeny na stavovém diagramu tzv. **trojným bodem**, ležícím v průsečíku všech tří koexistenčních křivek ( $T = 0,098 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 16,887 \text{ Pa}$ ).



# Dvousložkové soustavy

Příklady: soustavy kapalina - plyn, kapalina - kapalina, tuhá látka - kapalina

## Soustava kapalina - plyn

Předpoklad:

**plyn se v kapalině rozpouští, ale nereaguje s ní chemicky**

⇒ dvousložková a dvoufázová soustava ⇒ má tedy 2 stupně volnosti

Volbou tlaku a teploty je jednoznačně určeno složení obou fází, udávající rozpustnost plynu v kapalině.

# Henryho zákon

Za konstantní teploty platí Henryho zákon:

$$x_2 = k * p_2$$

Molární zlomek plynu v kapalně fázi (rozpustnost plynu v kapalinách) je přímo úměrný jeho parciálnímu tlaku nad kapalinou.

Parciálním tlakem složky plyné směsi se rozumí tlak, jenž by měla tato složka, kdyby celý objem vyplňovala pouze sama.

$$p_i = H_i * x_i$$

Kde:

$p_i$  ... parciální tlak složky  $i$  v plyné fázi

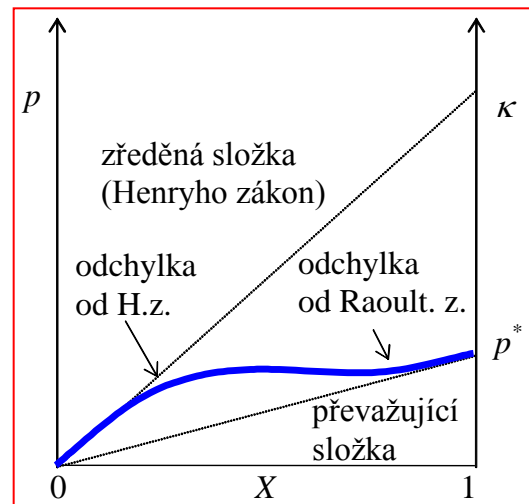
$x_i$  ... její molární zlomek ve fázi kapalně

$H_i$  ... konstanta úměrnosti, Henryho konstanta, jejichž hodnota je pro uvažovanou soustavu a danou teplotu stálá

# Henryho zákon

Henryho konstanta se používá k posouzení možnosti přechodu látky z vodního prostředí do atmosféry.

Přechod chemických látek z vodního prostředí do atmosféry (těkavost) závisí jednak na fyzikálních a meteorologických parametrech (proudění, teplota, atmosférický tlak) a jednak na chemických vlastnostech kontaminantu.



# Henryho zákon

**Z Raoultova zákona plyne pro parciální tlak:**

$$p_i = y_i * p = x_i * p_i^0$$

**Kde:**

$p_i$  ... parciální tlak složky  $i$  v plynné fázi

$p_i^0$  ... tlak nasycených par čisté složky  $i$  v plynné fázi za uvažované teploty

$y_i$  ... molární zlomek složky  $i$  ve fázi plynné

$x_i$  ... její molární zlomek ve fázi kapalné

**Dosazením do rovnice Henryho zákona dostaneme:**

$$H_i = y_i * P / x_i$$

# Henryho zákon

Látky mající Henryho konstantu větší než  $10^{-3}$  jsou látky těkavé, látky s Henryho konstantou menší než  $10^{-5}$  jsou látky málo těkavé - tyto látky jsou ve vodě dobře rozpustné s nízkým tlakem par a jejich přechod mezi hydrosférou a atmosférou je zanedbatelný.

# Dvousložkové systémy

## Soustava kapalina - kapalina

Tři možné případy podle mísitelnosti kapalin:

- ↪ neomezeně mísitelné
- ↪ omezeně mísitelné
- ↪ nemísitelné

V případě dvou neomezeně mísitelných kapalin je možné odvodit, že v ideální soustavě je v plynné fázi, ve srovnání s kapalnou fází, vždy více těkavější složky.

Skutečnosti, že složení kapalná a plynná fáze jsou různé, je možné využít k oddělování složek destilací, tj. odváděním a kondenzováním par v dané kapalná směsi.



# Dvousložkové systémy

## Soustava tuhá látka - kapalina

Může být:

- ↪ **trivariantní** - je-li všechna látka v jedné (kapalné) fázi
- ↪ **bivariantní** - jsou-li v soustavě dvě fáze (kapalná a plynná nebo kapalná a tuhá)
- ↪ **univariantní** - v soustavě jsou tři fáze
- ↪ **invariantní** - v soustavě jsou dvě tuhé fáze, jedna kapalná a jedna plynná fáze

**Příklad:**

Zředěný roztok NaCl nad kterým je plynná fáze je bivariantní - zvolíme-li T a složení roztoku, musí být jednoznačně určen tlak a složení plynné fáze.

# Dvousložkové systémy

Pro zředěné roztoky platí Raoultův zákon

Relativní snížení tenze páry nad roztokem je rovno molárnímu zlomku rozpuštěné látky v roztoku:

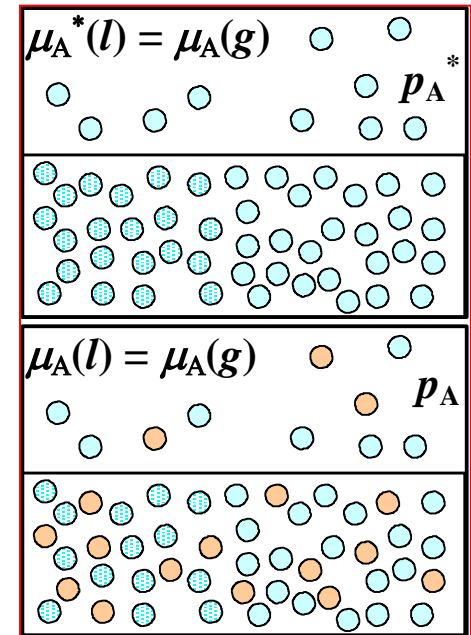
$$(p_1^0 - p) / p_1^0 = x_2$$

Kde:

$p_1^0$  ... tenze páry nad čistým rozpouštědlem

$p$  ... tenze páry nad roztokem

$x_2$  ... molární zlomek rozpuštěné látky v roztoku



Důsledkem snížení tenze par nad roztokem je zvýšení bodu varu a snížení bodu tuhnutí.

# Dvousložkové systémy

Zvýšení bodu varu je přímo úměrné molalitě rozpuštěné látky:

$$\Delta T_v = K_E * c_m$$

Kde:

$K_E$  ... ebulioskopická konstanta

Pro snížení bodu tuhnutí platí:

$$- \Delta T_m = K_K * c_m$$

Kde:

$K_K$  ... kryoskopická konstanta

Ebulioskopické a kryoskopické metody (měření bodu varu a bodu tuhnutí) je možné použít k určování molárních hmotností látek.

# Dvousložkové systémy

Ze skutečnosti, že tenze par nad roztokem je nižší než nad čistým rozpouštědlem, plyne i existence osmotického tlaku. Máme-li roztok od rozpouštědla oddělen tzv. semipermeabilní membránou, tj. membránou, propouštějící pouze molekuly rozpouštědla, dochází ke zředování roztoku rozpouštědlem. Tomuto zředování roztoku je možné zabránit působením vnějšího tlaku.

Tlak, potřebný k tomu, aby se zabránilo pronikání molekul rozpouštědla do roztoku, se nazývá osmotický tlak  $p$ :

$$\pi = R * T * c$$

Kde:

$c$  ... molární koncentrace

I na základě tohoto vztahu je možné určovat molární hmotnost rozpuštěných látek (osmometrická metoda)

# Třísložkové systémy

**Příklad: dvě prakticky nemísitelné kapaliny a tuhý látka, jež se v obou kapalinách rozpouští.**

**Je-li tuhá látka úplně rozpuštěna, je soustava dvoufázová a tedy **trivariantní** - je možné libovolně určit hodnotu p, T a složení jedné fáze - složení druhé fáze je tím jednoznačně určeno.**

**Mezi koncentracemi složky, rozpuštěné v kapalinách 1 a 2 platí za konstantní teploty jednoduchý vztah - Nernstův rozdělovací zákon:**

$$c_1 / c_2 = k$$

**Kde:**

**$c_1, c_2$  ... koncentrace tuhé látky v kapalinách 1 a 2**

**$k$  ..... konstanta závislá na teplotě - Nernstův rozdělovací koeficient**

# Třísložkové systémy

Odvození Nernstova rozdělovacího zákona z podmínky heterogenní rovnováhy, tj. rovnosti chemického potenciálu tuhé látky v obou kapalných fázích ( $\mu_1 = \mu_2$ ).

Chemický potenciál tuhé látky v roztoku je úměrný její koncentraci, takže za rovnováhy platí:

$$\mu_i^{\ominus} + R * T * \ln c_1 = \mu_2^{\ominus} + R * T * \ln c_2$$

Úpravou dostaneme:

$$c_1 / c_2 = \text{konst.}$$

Rozdělovací rovnováhy - distribuce látek v prostředí, rozdělovací chromatografie  $\Rightarrow$  smísíme-li roztok látky s jiným rozpouštědlem, které se s prvním nemísí, projde po protřepání část rozpuštěné látky (určená hodnotou Nernstova rozdělovacího koeficient) do druhého rozpouštědla

# Rovnovážné stavy

## Fugacita

Pro srovnání vlastností reálného systému s vlastnostmi systému ideálního, zavedl Lewis pomocnou termodynamickou funkci a nazval ji fugacita  $f$ .

Pro čistou složku je fugacita definována vztahem:

$$dG = V * dp = R * T * d \ln f$$

Kde:

$T$  ... teplota

$p$  ... tlak

$V$  ... objem

$G$  ... molární volná enthalpie (Gibbsova funkce):

$$dD = V * dp = R * T * d \ln P$$

# Chemická kinetika

Časová závislost nějaké proměnné



$$\frac{dX}{dt} = -kY$$

$$X = fce(t)$$



# Základy reakční kinetiky

**Reakční kinetika** se zabývá měřením rychlosti chemických reakcí.

Ze závislosti této rychlosti na koncentraci reagujících látek, na teplotě, případně jiných proměnných se pak snaží vypočítat **konstanty charakteristické pro studovanou reakci.**

Časová změna systému nezávisí jen na jeho počátečním a konečném stavu, ale také na **mechanismu**, kterým reakce probíhá.

Popis chemického děje se provádí **kinetickými rovnicemi**, vystihujícími časovou změnu koncentrace látek, které se děje zúčastní.

# Základy reakční kinetiky

Při studiu reakce se měří změny koncentrace reagujících látek a na jejich základě se navrhuje možný reakční mechanismus.

Shoda experimentálních údajů s teoretickým průběhem pak slouží potvrzení správnosti navrženého mechanismu.

Uvedené úvahy se týkají pouze popisu chemických dějů, jejich výkladem se zabývá teorie reakční rychlosti - studium jednotlivých elementárních dějů a řešení otázek, kdy k nim dochází, za jakých podmínek se ruší vazby ve výchozích látkách a kdy se vytvářejí vazby nové.

Končným cílem tohoto studia je pak vypočítat u studované reakce tzv. rychlostní konstanty.

# Základy reakční kinetiky

Chemické reakce v reakční kinetice mohou být tříděny na základě různých charakteristik.

Podle toho, zda reakce probíhá v jedné nebo více fázích, mluvíme o reakcích buď homogenních nebo heterogenních.

V případě heterogenních reakcí často vystupuje tuhá fáze, v některých případech se jedná o reakce katalyzované včetně reakcí enzymových.

Molekularita reakcí - udává minimální počet částic, jejichž současná interakce vede k chemické reakci.

# Základní pojmy reakční kinetiky

Dle toho pak existují reakce monomolekulární, bimolekulární a trimolekulární.

Z kinetických představ vyplývá, že současná srážka více než tři částic je velmi nepravděpodobná.

Molekularitu rovnu jedné mají pouze radioaktivní rozpady, nejčastější jsou reakce bimolekulární.

Rychlost chemické reakce  $v$  je vyjádřena jako změna látkového množství nebo koncentrace reagujících látek s časem.

Sama reakční rychlost se obvykle v průběhu reakce mění.

Proto se vyjadřuje jako **diferenciální kvocient**  $dc/dt$  nebo  $-dc/dt$ , podle toho, jedná-li se o změnu koncentrace produktu reakce nebo látek do reakce vstupujících za dobu  $dt$ .

# Základní pojmy reakční kinetiky

Vyjdeme-li z obecné reakční rovnice:



pak je možné reakční rychlost vyjádřit jako:

$$v = -1 / \alpha * dc_A / dt = -1 / \beta * dc_B / dt = 1 / \gamma * dc_C / dt = -1 / \delta * dc_D / dt$$

# Základní pojmy reakční kinetiky

Z experimentálních dat vyplývá, že pro rychlost reakce platí:

$$v = k * c_A^\alpha * c_B^\beta$$

Konstanta  $k$  v uvedené rovnici je tzv. rychlostní konstanta dané reakce.

Je číselně rovna rychlosti reakce při jednotkové koncentraci reagujících látek.

# Základní pojmy reakční kinetiky

Případ, kdy v soustavě probíhá pouze jediná chemická reakce je poměrně vzácný a tato reakce je označována jako reakce izolovaná.

Mnohem častěji probíhá v soustavě několik reakcí současně - jejich soubor je označována jako reakce současné neboli simultánní.

Patří sem například reakce zvrtné, bočné, následné a řetězové.

Jen málo reakcí probíhá skutečně podle mechanismu, který je naznačen úhrnnou rovnicí.

Ve skutečnosti se jedná ve většině případů o soubor elementárních reakcí, jejichž souhrnný průběh taková rovnice vyjadřuje.

# Základní pojmy reakční kinetiky

Součet exponentů ( $\alpha + \beta$ ) v rovnici pro reakční rychlost v udává tzv. souhrnný řád reakce.

Hodnota  $\alpha$  udává řád vzhledem ke složce A,  $\beta$  pak vzhledem ke složce B.

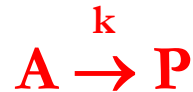
Tvar kinetické rovnice a její řešení pro izolovanou reakci prvního řádu:



# Základní pojmy reakční kinetiky

Rychlost reakce prvního řádu je přímo úměrná první mocnině koncentrace jediné látky.

Jde-li o reakci typu:



Je její rychlost  $v$  dána výrazem:

$$v = - dc_A / dt = k * c_A$$

pro integraci je třeba tento výraz upravit.

# Základní pojmy reakční kinetiky

Položíme počáteční koncentraci látky A rovnu  $a$ , její koncentraci v čase  $t$  rovnou  $c_A$  a množství A zreagované za čas  $t$  v jednotce objemu označíme tvarem  $x$ .

Potom je tedy

$$c_A = a - x$$

a rovnici pro rychlost v můžeme upravit na tvar:

$$dx / dt = k * (a - x)$$

a integrovat v mezích od 0 do  $t$  a od 0 do  $x$ :

$$\int_0^x dx / (a - x) = k \int_0^t dt$$

# Základní pojmy reakční kinetiky

Výsledkem je vztah:

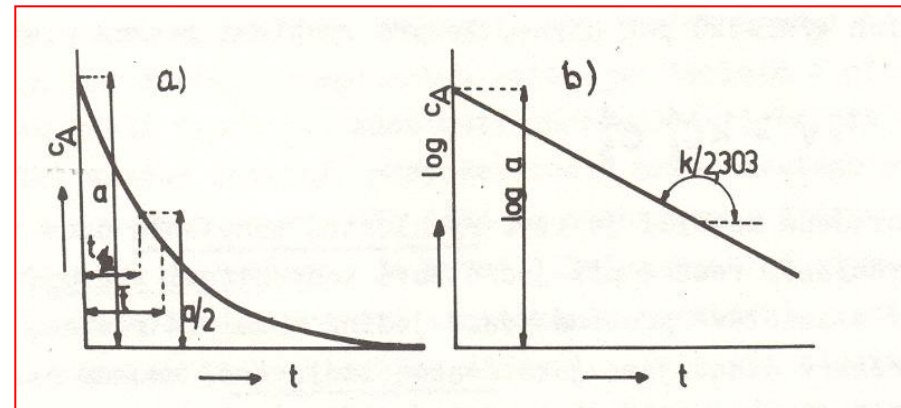
$$t = 1 / k * \ln a / (a - x) = 1 / k * \ln a / c_A$$

Z něho další úpravou dostaneme:

$$\ln c_A = \ln a - k * t$$

$$c_A = a * e^{-k * t}$$

e ... základ přirozených logaritmů



Grafickým vyjádřením této závislosti ke klesající exponenciála.

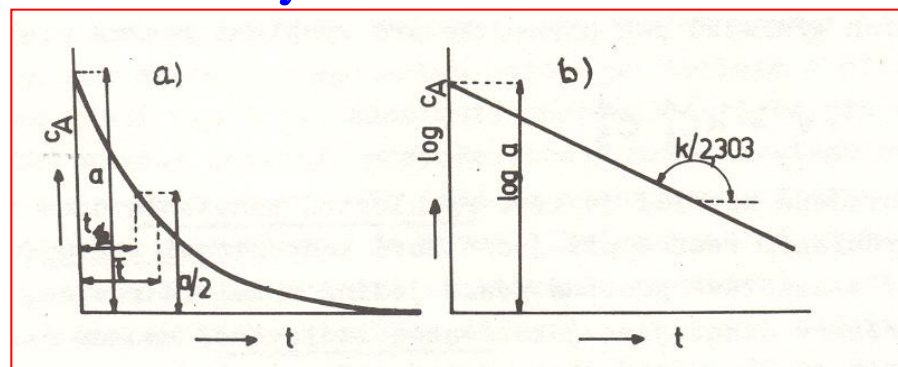
# Základní pojmy reakční kinetiky

Poločas reakce  $t_{1/2}$ :

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / k$$

Z uvedeného výrazu plyne, že hodnota  $t_{1/2}$  je nezávislá na počáteční koncentraci výchozí látky – **platí pouze u reakcí prvního řádu.**

Z definice rychlosti reakce vyplývá, že tečna k exponenciále (obr.) v kterémkoliv bodě udává okamžitou rychlost reakce v čase, daném časovou souřadnicí křivky.



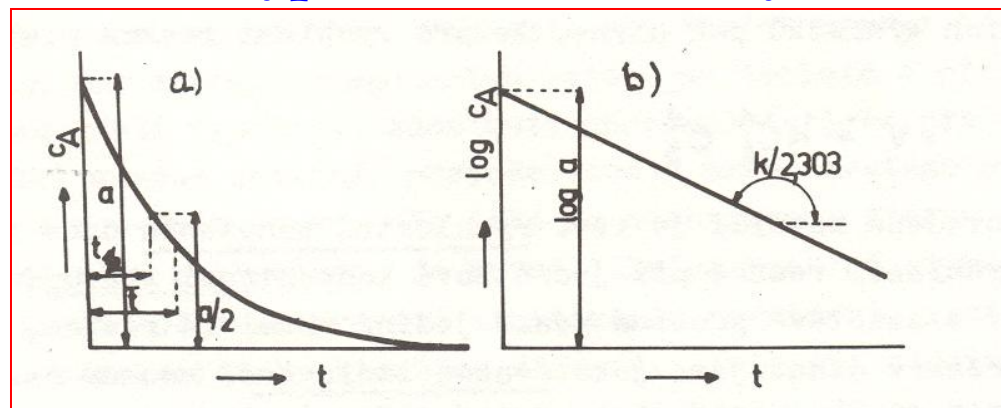
# Základní pojmy reakční kinetiky

Rovnice pro závislost složení reakční směsi na čase je možno upravit tak, že ji zlogaritmujeme, převedeme přirozené logaritmy na dekadické a přepíšeme do tvaru:

$$\log c_A = -k * (t / 2,303) + \log a$$

Vyneseme-li do grafu  $\log c_A$  proti času (obr.) získáme lineární závislost.

Ze směrnice této závislosti je možné vypočítat hodnotu rychlostní konstanty  $[s^{-1}]$ .



# Základy chemické kinetiky

Formulování a ověření mechanismu chemických reakcí obecně a tedy i v atmosféře vychází ze studia reakční kinetiky.

Pro obecnou reakci reaktantů A, B, .. vedoucí k produktům Y:



je rychlost reakce vyjádřena časovou změnou koncentrace (látkových množství v daném objemu) látek účastnících se reakce:

$$-1 / a * dc_A / dt = -1 / b * dc_B / dt = \dots = \\ -1 / x * dc_X / dt = -1 / y * dc_Y / dt = -1 / z * dc_Z / dt$$

kde:

$c_A$  ... koncentrace látky A,

$c_B$  ... koncentrace látky B atd.

a, b, ..x, y, z .... stechiometrické faktory

# Základy chemické kinetiky

Pro úbytek koncentrace látky A platí:

$$dc_A / dt = -k * c_A^a * c_B^b * c_C^c * c_D^d$$

kde:

k ... rychlostní konstanta.

**Řád chemické reakce** se rovná součtu exponent koncentrací ve výrazu pro rychlost chemické reakce.

# Základy chemické kinetiky

Naproti tomu **molekularita reakcí** vystihuje **elementární reakční mechanismus**:

**Monomolekulární** ( $\sim$  reakce prvního řádu):



$$dc_A / dt = -k * c_A$$

Rychlostní konstanta má rozměr  $[s^{-1}]$ .

Integrace vede ke vztahu:

$$c_A = c_{A0} * \exp(-kt)$$

kde:

$c_{A0}$  ... počáteční koncentrace



# Základy chemické kinetiky

Pro poločas  $t_{1/2}$ , tj. dobu, kdy koncentrace reaktantů klesne na polovinu počáteční koncentrace, platí:

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

**Bimolekulární:**



Integrace vede ke vztahu:

$$1 / (c_{A0} - c_{B0}) * \ln (c_{B0} * c_A / c_{A0} * c_B) = k * t$$

Rychlostní konstanta  $k$  má rozměr  $[s^{-1} \cdot (\text{konc})^{-1}]$ .

# Základy chemické kinetiky

V případě, že  $c_{B0} \gg c_{A0}$  pak dostáváme vztah pro reakci pseudo prvního řádu:

$$-\ln(c_A / c_{A0}) = c_{B0} * k * t$$

a pro poločas platí:

$$t_{1/2} = \ln 2 / (c_{A0} * k)$$

**Bimolekulární reakce 2. řádu:**



$$dc_A / dt = -k * c_A^2$$

# Základy chemické kinetiky

Integrace vede ke vztahu:

$$(c_{A0} - c_A) / (c_{A0} * c_A) = k * t$$

Poločas reakce:

$$t_{1/2} = 1 / (c_{A0} * k)$$

# Základy chemické kinetiky

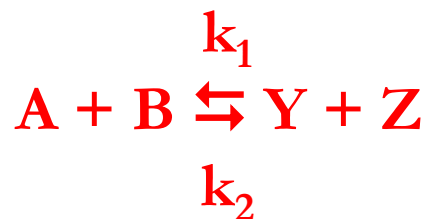
## Přehled základních typů reakcí a vyjádření vztahů pro reakční rychlost:

Reakce	Typ	Rychlost reakce	Rozměr k
$A \rightarrow B + C$	Monomolekulární – rozklad	$-dc_A/dt = dc_B/dt = dc_C/dt = k_{uni} * t$	$[s^{-1}]$
$A \rightarrow B + B$	Monomolekulární – rozklad	$-dc_A/dt = -\frac{1}{2} dc_B/dt = k_{uni} * t$	$[s^{-1}]$
$A + B \rightarrow C + D$	Bimolekulární reakce	$-dc_A/dt = -dc_B/dt = dc_C/dt = dc_D/dt = k_{bim} * c_A * c_B$	$[cm^3.molekula^{-1}.s^{-1}]$
$A + A \rightarrow B + C$	Bimolekulární reakce	$-\frac{1}{2} dc_A/dt = dc_B/dt = dc_C/dt = k_{bim} * c_A^2$	$[cm^3.molekula^{-1}.s^{-1}]$
$A + B + M \rightarrow C + D + M$	Termolekulární reakce	$-dc_A/dt = -dc_B/dt = dc_C/dt = k_{ter} * c_A * c_B * c_M$	$[cm^6.molekula^{-1}.s^{-1}]$
$A + A + M \rightarrow B + M$	Termolekulární reakce	$-\frac{1}{2} dc_A/dt = -dc_B/dt = k_{ter} * c_A^2 * c_M$	$[cm^6.molekula^{-1}.s^{-1}]$

# Chemické rovnováhy

## Mobilní rovnováha a zákon Guldbergův - Waagův

Vratné reakce - probíhají současně oběma směry:



Výsledná rychlost přeměny výchozích látek A a B na produkty Y a Z je dána součtem rychlostí reakcí v obou směrech.

# Chemické rovnováhy

Vedle termínu poločas reakce se k jednoduchému charakterizování reaktivity daného reaktantu užívá často termín **doba života**.

**Doba života** je definována jako doba, za kterou koncentrace reaktantu klesne na  $1/e$  jeho počáteční koncentrace v důsledku příslušné reakce.

# Chemické rovnováhy

Pro reakce s kinetikou prvního řádu je tedy doba života rovna převrácené hodnotě rychlostní konstanty:

$$t = 1 / k \text{ nebo } = 1 / c_{A0} * k$$

Zatímco tedy **doba setrvání** komponenty v atmosféře je výsledkem jak chemických, tak zejména transportních pochodů, **doba života** je výsledkem chemické reakce příslušného reaktantu.

# Chemické rovnováhy

Rychlostní konstanty  $k$  jsou konstantní vzhledem ke koncentraci reaktantů, ale závisí na teplotě a v případě, že reakce vede ke změně objemu, i na tlaku.

Pro závislost  $k$  na teplotě platí **Arrheniova rovnice**:

$$k = k_0 * \exp (- E_0 / R * T)$$

Kde:

$k_0$  ... frekvenční faktor

$R$  ..... univerzální plynová konstanta

$T$  ..... absolutní teplota

$E_0$  ... aktivační energie (minimální energie, kterou musí mít molekuly, aby po jejich vzájemné srážce došlo k chemické reakci)



# Chemické rovnováhy

Chemické reakce v atmosféře představují vesměs soustavy vzájemně provázaných řetězových reakcí.

Počátečním dějem řetězových reakcí jsou iniciační reakce.

Při iniciační reakci vznikají fotolýzou, termickým rozkladem atd. reaktivní fragmenty molekul – radikály.

Příčinou velké reaktivity volných radikálů je přítomnost jednoho případně více nepárových elektronů v jejich struktuře.

Iniciace je následována propagačními reakcemi, při kterých se radikálové částice přeměňují na jiné radikály a velmi často jejich další reakce vedou k obnově původního radikálu vzniklého iniciační reakcí.

Řetězové reakce jsou ukončovány terminačními kroky, při které vzájemné reakce radikálů vede ke stabilním, či kvazistabilním, nereaktivním produktům.

# Katalýza

**Katalyzátor** – ovlivňuje reakční rychlost, reakcí se nespotřebovává, nezahrnuje se do výsledné rovnice.

Mohou urychlit chemickou reakci, která by bez nich probíhala velmi pomalu nebo nepozorovatelně.

Reakce bez katalýzy:



Za přítomnosti katalyzátoru:



# Katalýza

Úlohou katalyzátoru je snížení aktivační energie obou dílčích reakcí s katalyzátorem ve srovnání s reakcí nekatalyzovanou.

Druhou význačnou vlastností katalyzátoru je jeho neschopnost ovlivnit chemickou rovnováhu.

Rozlišujeme:

- ↪ katalýzu homogenní (katalyzátor i reagující látka jsou v téže fázi)
- ↪ katalýzu heterogenní (kontaktní – katalyzátor je tuhá látka v reakční směsi plynné nebo kapalné)

# Enzymové reakce

**Enzymy** představují nejpočetnější a nejvíce specializovanou skupinu bílkovin – katalyzátory chemických reakcí v živých organismech – biokatalyzátory biochemických přeměn v organismu.

Enzymy, podobně jako všechny ostatní bílkoviny, mohou být rozděleny podle svého chemického složení na **jednoduché a složené**.

U jednoduchých enzymů je katalytická aktivita spojená pouze se strukturou bílkovinné enzymové molekuly.

U složených enzymů je pro aktivitu nutná nebílkovinná složka – **kofaktor**.

Kofaktorem může být kovový ion nebo složitější organická molekula, zvaná **koenzym**.

# Enzymové reakce

## Teorie vzniku komplexu enzym – substrát

Substrát se váže na odpovídající aktivní centrum bílkovinné části enzymu a tento komplex se aktivuje.

V aktivovaném stavu pak dochází k přeskupení vazeb uvnitř molekuly substrátu a uvolňuje se vazba, která má být rozštěpena.

Pro studium enzymových reakcí jsou použitelné obecné principy reakční kinetiky.

Tyto reakce se však na rozdíl od reakcí neenzymových vyznačují jedním důležitým rysem – jevem saturace substrátu.

# Enzymové reakce

**Při nízkých koncentracích substrátu** je rychlost reakce úměrná koncentraci substrátu a reakce je vzhledem k němu prvního řádu.

Avšak při vzrůstající koncentraci substrátu se rychlost reakce zmenšuje až posléze se stane na koncentraci substrátu nezávislá.

V této oblasti je reakce vzhledem k substrátu nultého řádu a enzym je substrátem nasycen.

**Michaelis a Mentenová** – na základě saturačního efektu vypracovali obecnou teorii kinetiky enzymových reakcí.

# Enzymové reakce

## Rovnice Michaelise – Mentenové:

$$v = - (V_{\max} * c_s) / (K_M + c_s)$$

Rovnice vyjadřuje kvantitativní vztah mezi rychlostí enzymové reakce  $v$  a koncentrací substrátu  $c_s$ , jestliže je známa buď hodnota maximální rychlosti reakce  $V_{\max}$  nebo konstanta Michaelise a Mentenové  $K_M$ .

Tato konstanta je charakteristická pro každou dvojici enzym – substrát za daných podmínek –  $T$ ,  $pH$ , složení směsi atd.

Číselně je rovna takové koncentraci substrátu, při níž je rychlost reakce právě rovna polovině maximální rychlosti, tedy  $v = V_{\max} / 2$ .

# Michaelis-Menten enzymová kinetika

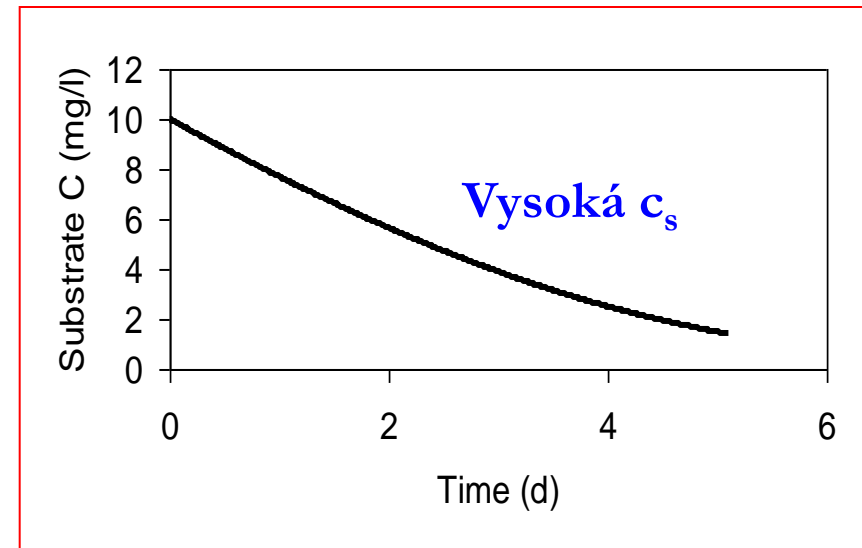
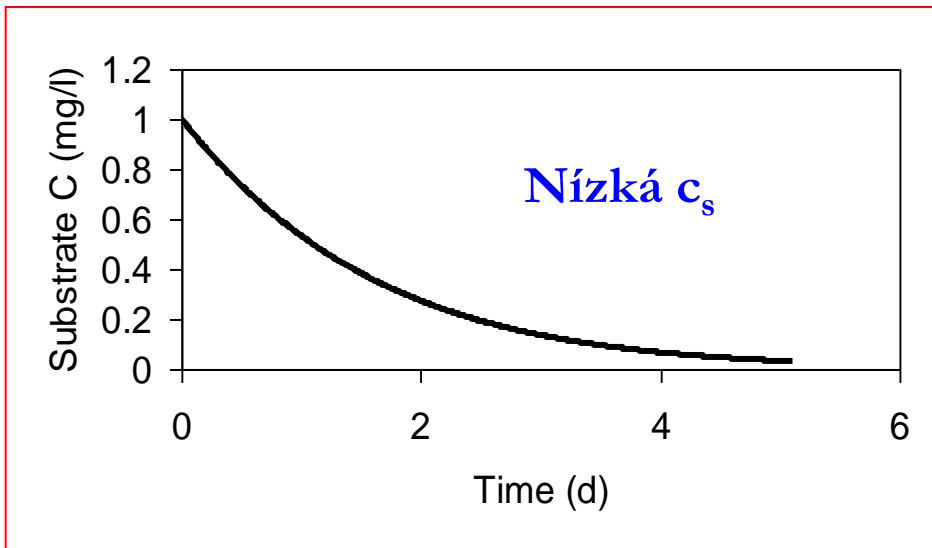
$$v = (V_{\max} * c_s) / (K_M + c_s)$$

$$c_s \ll K_M \quad dc_s/dt = -V_{\max} * c_s / K_M$$

$$c_s \gg K_M \quad dc_s/dt = -V_{\max}$$

Kinetika prvního řádu, exponenciála

Kinetika nultého řádu,  
lineární





# Enzymové reakce

Inhibitory – jejich přidavek může snížit rychlost enzymové reakce někdy až na nulu.

Enzymové jedy – působí na určitou chemickou funkční skupinu enzymu.

## Inhibice:

- ↪ reverzibilní – inhibitor, jenž je v rovnováze s enzymem je možné odstranit například dialýzou
- ↪ irreverzibilní – nastává destrukce nebo modifikace více funkčních skupin enzymu a inhibitor nelze odstranit

## Reverzibilní inhibice:

- ↪ kompetitivní – při strukturní podobnosti inhibitoru a enzymu
- ↪ nekompetitivní – má-li inhibitor stejnou afinitu k enzymu i ke komplexu enzym – substrát.