

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem

**Přírodovědecká fakulta**



**FYZIKÁLNÍ CHEMIE I**  
**a**  
**SEMINÁŘ Z FYZIKÁLNÍ CHEMIE**  
**1. část**

Prof. Ing. Tomáš Boublík, DrSc.



2007



TENTO TITUL JE SPOLUFINANCOVÁN EVROPSKÝM SOCIÁLNÍM FONDEM A STÁTNÍM ROZPOČTEM ČESKÉ REPUBLIKY PROJEKT Č.: CZ.04.1.03/3.2.15.2/0235, Zkvalitnění vzdělávání a odborné přípravy studentů přírodovědných oborů na PřF UJEP

STAVOVÉ CHOVÁNÍ LÁTEK  
ZÁKLADY TERMODYNAMIKY  
2. TERMODYNAMICKÝ PRINCIP  
ZÁKLADY STATISTICKÉ TERMODYNAMIKY  
FÁZOVÉ ROVNOVÁHY ČISTÝCH LÁTEK (MOLÁRNÍ VELIČINY, FUGACITA)  
FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH (PARCIÁLNÍ MOLÁRNÍ VELIČINY,  
ZÁVISLOST CHEMICKÉHO POTENCIÁLU NA TEPLOTĚ, FUGACITA, AKTIVITA,  
IDEÁLNÍ ROZTOKY, REÁLNÉ ROZTOKY)  
CHEMICKÁ ROVNOVÁHA  
ROZTOKY ELEKTROLYTŮ, ELEKTROCHEMIE  
CHEMICKÁ KINETIKA  
PŘÍKLADY

# 1 STAVOVÉ CHOVÁNÍ LÁTEK

Tlak, objem, povrch, hustota, teplota látkové množství jsou stavovými funkcemi - t.j. závisí pouze na okamžitém stavu systému a souvisejí s matematickým vyjádřením.

Tlak  $P$  udáváme v Pa ( $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ ) a násobcích - kPa, MPa. Objem  $V$  se udává v  $\text{m}^3$ ,  $\text{dm}^3$ ,  $\text{cm}^3$ . Molární objem  $V_m$  je  $V/n = V_m$ . Teplota  $t$  se udává v  $^\circ\text{C}$  (celsia); absolutní teplota  $T$  se udává v K (kelvin),  $n$  je látkové množství (mol). Platí vztah (obecná forma stavové rovnice)

$$f(T, P, V, n) = 0 \quad (1)$$

## 1.1 Ideální plyn

Stavové chování ideálního plynu je popsáno stavovou rovnicí

$$PV = nRT \quad (2)$$

$R$  je tzv. plynová konstanta,  $R = 8,31435 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Pro směs ideálních plynů o látkových množstvích  $n_1, n_2$  atd., plyne

$$PV = (n_1 + n_2 + \dots)RT \quad (3)$$

Z předchozí rovnice plyne Daltonův a Amagatův zákon

$$P = \sum P_i \quad [V = konst] \quad (4)$$

$$V_m = \sum V_{m,i} \quad [P = konst] \quad (5)$$

(kde  $P_i, V_{m,i}$  jsou parciální tlak či parciální objem).

## 1.2 Viriální rozvoj

Pro mírné hustoty se osvědčuje tzv. viriální rozvoj v němž se kompresibilitní faktor  $Z = PV/nRT$  vyjadřuje ve formě rozvoje (za stálé teploty)

$$Z = 1 + B(1/V_m) + C(1/V_m)^2 + D(1/V_m)^3 + \dots \quad (6)$$

(kde  $B, C, D, \dots$  jsou druhý, třetí, čtvrtý, ... viriální koeficient). V závislosti na teplotě roste  $B$  od negativních hodnot při nízkých teplotách k nule a k malým

pozitivním hodnotám. Teplota, kdy  $B = 0$  je Boyleova teplota. Závislost  $B$  na teplotě vystihují (exaktní) teoretické vztahy, např.

$$B = b_0[1 - k(e^{\epsilon/T} - 1)] \quad (7)$$

Viriální rozvoje pro směsi obsahují koeficienty  $B_s, C_s, \dots$

$$B_s = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad C_s = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk} \quad (8)$$

atd., kde  $y_i$  je molární zlomek v plynné fázi.

## 1.3 Stavové rovnice

### 1.3.1 Rovnice van der Waalsova

Rovnice van der Waalsova vychází z rozlišení vlivu odpudivých a přitažlivých mezimolekulárních sil. Z jednoduchých úvah plyne tvar

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (9)$$

kde  $a, b$  jsou konstanty. Van der Waalsova rovnice je kubickou rovnicí v objemu  $V$ . Při nižších teplotách (než je kritická teplota) má křivka závislosti  $P$  na  $V_m$  esovitý tvar s třemi kořeny v objemu  $V_m$ . Nejmenší a největší kořen představují objem kapalné a parní fáze při určité teplotě a tlaku. Pro jednu teplotu – teplotu kritickou – tři kořeny splývají v jediný – kritický objem ( $V_c$ ); na křivce  $P = P(V)$  se objevuje tzv. inflexní bod. Odpovídající teplota a tlak se označují jako kritická teplota ( $T_c$ ) a kritický tlak ( $P_c$ ). Je-li  $n = 1$  mol je kompresibilitní faktor

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{1}{1 - (b/V_m)} - \frac{a}{RTV_m} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V_m} + b^2 \left(\frac{1}{V_m}\right)^2 + \dots \quad (10)$$

Druhý viriální koeficient, odpovídající van der Waalově rovnici, je

$$B' = \left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad (11)$$

Z podmínky inflexního bodu

$$(\partial V_m / \partial P) = (\partial^2 V_m / \partial P^2) = 0$$

plyne

$$a = \frac{9}{8}RT_cV_c = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad \text{a} \quad b = \frac{1}{3}V_c \quad (12)$$

Naopak

$$V_c = 3b, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (13)$$

Dosazením za  $a, b$  lze obdržet tzv. redukovanou van der Waalsovou rovnici

$$(P_r + 3/V_r^2)(3V_r - 1) = 8T_r \quad (14)$$

kde  $T_r = T/T_c$ ,  $P_r = P/P_c$  a  $V_r = V_m/V_c$  jsou (bezrozměrné) redukované proměnné.

### 1.3.2 Další kubické rovnice

Rovnice Berthelotova zahrnuje korekci na teplotní závislost přitažlivého členu,

$$\left(P + \frac{a'}{TV_m^2}\right)(V_m - b') = RT \quad (15)$$

Rovnice Redlichova-Kwongova rovnice zahrnuje modifikovanou závislost atraktivního členu na teplotě

$$P = \frac{RT}{V_m - b''} - \frac{a''}{\sqrt{T}V_m(V_m + b'')} \quad (16)$$

Rovnice Pengova-Robinsonova má tvar

$$P = \frac{RT}{V_m - \beta} - \frac{\alpha}{V_m(V_m + \beta) + \beta(V_m - \beta)} \quad (17)$$

Kritická hodnota kompresibilitního faktoru plynoucí z Pengova-Robinsonova vztahu,  $Z_c = 0,3074$  je v dobré shodě s experimentálními daty pro vzácné plyny.

### 1.3.3 Moderní semiempirické rovnice

Rovnice "augmented van der Waals"-ova typu využívají exaktní poznatky získané metodami statistické termodynamiky. Rovnice BACK má tvar

$$Z = \frac{1 + (3\alpha - 2)y + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)y^2 - \alpha^2y^3}{(1 - y)^3} + \sum_m \sum_n nD_{ij}(\epsilon/T)^m (V_0/V_m)^n \quad (18)$$

kde  $y = (\pi\sqrt{2}/6)(V_0/V_m)$  je tzv. zlomek stěsnání,  $V_0$  - vlastní objem molekul v těsném uspořádání,  $\alpha$  je parametr nesfericity a  $D_{ij}$  konstanty.

### 1.3.4 Teorém korespondujících stavů

Praví: Mají-li dvě látky všechny nezávisle proměnné v redukované formě stejné, mají stejné všechny závisle proměnné (závisející na mezimolekulárních silách) v redukované formě.

Teorém je základem generalizovaných diagramů a generalizovaných vztahů např. diagramu kompresibilitního faktoru, expanzního diagramu či diagramu pro fugacitní koeficient.

## 1.4 Stavové chování kapalin

V užším oboru tlaků a teplot se používají koeficient tepelné roztažnosti  $\alpha$  a koeficient izotermní stlačitelnosti  $\beta$ ,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Pro celý obor kapalného skupenství se používají stavové rovnice kubické či rovnice moderní, popisující celý obor tekutin.

Saturační objem kapalin lze počítat z výrazu

$$V_m^{sat} = \left( \frac{RT_c}{P_c} \right) Z_c^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (19)$$

Povrchové napětí: (přesněji mezipovrchové napětí)  $\gamma$  závisí pouze na jedné proměnné – teplotě. Etwös navrhl vztah

$$\gamma \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3} = K(t_c - t - \delta) \quad (20)$$

Ke korelaci teplotní závislosti lze použít vztah, založený na teorému korespondujících stavů:

$$\frac{\gamma}{T_c^{1/3} P_c^{2/3}} = k(1 - T_r)^{11/9} \quad (21)$$

## 1.5 Stavové chování pevných látek

V užším intervalu proměnných se používají koeficienty tepelné roztažnosti  $\alpha$  a izotermní stlačitelnosti  $\beta$ .

## 2 ZÁKLADY TERMODYNAMIKY

Klasická termodynamika vychází ze tří základních principů (postulátů). První dva postuláty vyhláší existenci základních stavových funkcí vnitřní energie a entropie v relaci k teplu, třetí definuje vlastnosti entropie při nulové absolutní teplotě. Tyto postuláty jsou doplněny nultým postulátem, zabývajícím se teplotou.

### 2.1 Nultý termodynamický princip. Teplota

Nultý princip praví: Jestliže jsou dva předměty v tepelné rovnováze s předmětem třetím, jsou v tepelné rovnováze i mezi sebou. V precizní formě nultá věta vyhláší existenci stavové funkce, zvané teplota, která charakterizuje tepelnou rovnováhu.

Mezinárodní teplotní stupnice (ITS-90) má dva základní fixní body – absolutní nulu a trojný bod vody (273,16 K). Teplota je pak definována pomocí  $P$ - $V$ - $T$  chování ideálního plynu,

$$T = 273,1600 \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_T}{\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_{\text{troj}}} K \quad (22)$$

### 2.2 První termodynamický princip

První termodynamická věta vyhláší existenci stavové funkce nazývané vnitřní energie systému,  $U$ , jejíž diferenciál je dán elementárním množstvím tepla a práce. Matematicky zapsáno:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (23)$$

( $\delta$  značí nekonečně malou změnu nestavové veličiny, zde tepla a práce). Teplo i práce dodané do systému jsou brány s kladným znaménkem; vyjadřují se v J a násobcích, kJ, MJ.

Prakticky vždy přítomným typem práce je práce objemová. Pokud se nevyskytuje další typy práce, je vnitřní energie dána vztahem

$$dU = \delta q - PdV \quad (24)$$

Probíhá-li proces za stálého objemu ( $[V]$ ), pak teplo provázející daný pochod je rovno rozdílu vnitřní energie na konci a počátku,

$$q = \Delta U \quad [V] \quad (25)$$

a pro infinitesimální změnu s teplotou platí

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = nC_V \quad [V] \quad (26)$$

$C_V$  je molární tepelná kapacita za stálého objemu.

Za stálého tlaku platí

$$PdV = d(PV) \quad [P]$$

$$dU + d(PV) = d(U + PV) = \delta q \quad [P] \quad (27)$$

Součet  $U$  a  $PV$  definuje stavovou funkci entalpii  $H = U + PV$  Pak platí

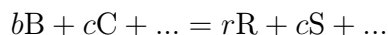
$$q = \int_{(1)}^{(2)} dH = H_2 - H_1 = \Delta H \quad [P] \quad (28)$$

Tepelná kapacita za stálého tlaku je dána parciální derivací entalpie dle teploty,

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = nC_P \quad [P] \quad (29)$$

### 2.2.1 Reakční teplo při $T = 298,15 \text{ K}$ .

Probíhá-li v soustavě chemická reakce, popsaná obecnou rovnicí



(kde B, C, ... značí výchozí látky a R, S, ... produkty) pak tento pochod je doprovázen reakčním teplem, za stálého tlaku rovným reakční entalpii  $\Delta_r H$ .

Standardní reakční entalpie se dá určit ze standardních slučovací enthalpií  $\Delta_f H^\ominus$ ,

$$\Delta_r H^\ominus = [r(\Delta_f H_R^\ominus) + s(\Delta_f H_S^\ominus) + \dots] - [b(\Delta_f H_B^\ominus) + c(\Delta_f H_C^\ominus) + \dots]$$

Pro organické látky se používají enthalpie spalné,  $\Delta_c H$  Pro reakční teplo platí

$$\Delta_r H^\ominus = - \sum_i \nu_i (\Delta_c H^\ominus)_i \quad (30)$$



### 2.2.2 Kirchhoffův zákon

Reakční entalpie při teplotě  $T \neq T^\circ$ , např. při  $T > T^\circ$  lze určit z myšlenkového třístupňového pochodu, kdy výchozí látky ochladíme z  $T$  na  $T^\circ$ , při teplotě  $T^\circ$  necháme proběhnout reakci ( $bB + cC = rR + sS$ ) a produkty se ohřejí z  $T^\circ$  na teplotu  $T$ . Definujeme-li

$$\Delta C_P = \sum_i \nu_i C_{P_i} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \dots \quad (31)$$

(kde sumace zahrnuje produkty i výchozí látky) lze psát

$$\Delta_r H^\ominus(T) = \Delta_r H^\ominus(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta C_P dT \quad (32)$$

### 2.2.3 Vnitřní energie a entalpie jako funkce $(T, V)$ a $(T, P)$

Jestliže se látkové množství,  $n$ , nemění, pak změna vnitřní energie,  $U$ , se změnou  $T$  a  $V$  je dána vztahem

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (33)$$

První parciální derivace je právě rovna  $n$ -násobku tepelné kapacity za stálého objemu, druhá derivace má rozměr tlaku a nazývá se vnitřní tlak. Pak

$$dU = nC_V dT + \Pi dV \quad (34)$$

V případě ideálního plynu je  $\Pi = 0$ .

Podobně lze psát pro změnu entalpie s teplotou a tlakem

$$dH = nC_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (35)$$

V mnoha případech je důležité znát rozdíl molárních tepelných kapacit; platí

$$C_P - C_V = \left[ \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P \quad (36)$$

V případě ideálního plynu

$$C_P - C_V = R \quad (37)$$

## 2.3 Druhý termodynamický princip

### 2.3.1 Carnotův cyklus

V Carnotově (myšlenkovém) stroji s 1 molem ideálního plynu jako pracovní náplní jsou kombinovány izotermní a adiabatická expanze a izotermní a adiabatická komprese do uzavřeného cyklu. Vykonaná práce v jednom cyklu (která je rovna součtu tepel vyměněných se zásobníky při teplotách  $T_2$  a  $T_1$ ) je

$$-w_c = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} = q_2 + q_1 \quad (38)$$

Účinnost tepelného stroje je dána poměrem vykonané práce a tepla odebraného ze zásobníku o vyšší teplotě,  $\eta = -w_c/q_2$ ,

$$\eta = \frac{R(T_2 - T_1) \ln(V_{m,2}/V_{m,1})}{RT_2 \ln(V_{m,2}/V_{m,1})} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad [\text{rev}] \quad (39)$$

Po dosazení za  $\eta$  a úpravě plyne

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0 \quad (40)$$

Uvažujme nyní stroj, který je kombinací řady Carnotových (vratných) cyklů, přičemž chladnější zásobník prvního cyklu je teplejším zásobníkem druhého cyklu, ap. Pak obdobou předchozí rovnice je výraz

$$\int_{(A)}^{(C)} \frac{\delta q}{T} + \int_{(C)}^{(A)} \frac{\delta q}{T} = \oint \frac{\delta q}{T} = 0 \quad (41)$$

Skutečnost, že křivkový integrál je roven nule ukazuje, že  $\delta q/T$  je diferenciálem nějaké stavové funkce. Tu nazýváme entropie a označujeme symbolem  $S$ ; platí

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \quad (42)$$

Pokud (kombinovaný) stroj pracuje v některé části nevratně, pak

$$dS > \frac{\delta q}{T} \quad (43)$$

### 2.3.2 Formulace druhého principu

Druhý princip termodynamický praví: **Existuje stavová termodynamická funkce entropie, která dovoluje rozlišit rovnovážné a nerovnovážné děje.** Matematicky vyjádřeno: platí

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad \begin{array}{l} [\text{irr}] \\ [\text{rev}] \end{array} \quad (44)$$

Znaménko  $>$  platí pro děje nerovnovážné; znaménko rovnosti pro děje rovnovážné. Dokud proces probíhá spontánně, entropie roste, dojde-li děj do rovnováhy, dosáhne entropie maxima a dále se nemění.

## 2.4 Spojená formulace prvního a druhého principu

Z definiční rovnice entropie plyne

$$dU \leq TdS + dw \quad (45)$$

Uvažujme případ, kdy všechny děje probíhají vratně. Pak

$$dU = TdS - PdV + dw' \quad (46)$$

kde  $w'$  je práce jiná než objemová, označovaná jako užitečná.

Za stálé teploty a objemu lze element užitečné práce vyjádřit vztahem

$$dw' = dU - d(TS) = d(U - TS) = dA \quad [T, V] \quad (47)$$

kde  $A$  je Helmholtzova energie .

Podobně lze vyjádřit přírůstek užitečné práce konané za stálé teploty a tlaku

$$dw' = d(U - TS + PV) = dG \quad [T, P] \quad (48)$$

Funkce  $G$  se nazývá **Gibbsova energie** (Gibbsova funkce). Jestliže systém nekoná žádnou jinou práci než objemovou, pak v případě vratného pochodu (rovnovážného) za stálé teploty a stálého objemu či stálé teploty a tlaku je  $dA = 0$ , respektive  $dG = 0$ .

Pokud v systému mohou probíhat i děje nevratné, pak

$$dU \leq TdS - PdV \quad \begin{array}{l} [\text{irr}] \\ [\text{rev}] \end{array} \quad (49)$$

$$dA \leq 0 \quad [T, V, w' = 0] \quad (50)$$

$$dG \leq 0 \quad [T, P, w' = 0] \quad (51)$$

Helmholtzova energie a Gibbsova energie mohou sloužit za uvedených podmínek jako kriteria rovnováhy.

Pro změnu Helmholtzovy a Gibbsovy funkce platí

$$dA = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV \quad [w' = 0] \quad (52)$$

$$dG = dA + PdV + VdP = -SdT + VdP \quad [w' = 0] \quad (53)$$

### 2.4.1 Entropie jako funkce proměnných (T,V) a (T,P)

Je-li  $w' = 0$ , lze změnu entropie vyjádřit jako

$$dS = n \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (54)$$

Podobně lze psát i výraz pro entropii jako funkci teploty a tlaku

$$dS = n \frac{C_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (55)$$

Vztahy pro  $dS$  vedou k následujícím výrazům pro vnitřní energii a entalpii

$$dU = nC_V dT - [P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V] dV \quad (56)$$

$$dH = nC_P dT + [V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P] dP \quad (57)$$

Joule-Thompsonův koeficient je definován jako  $\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ . Platí

$$\mu_{JT} = - \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{1}{C_P} \left( \frac{\partial H_m}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{C_p} [V - T(\partial V / \partial T)] \quad (58)$$

## 2.5 Třetí termodynamický princip

Třetí termodynamický princip říká: Při nulové absolutní teplotě je entropie nulová, t.j.

$$S \rightarrow 0 \quad [T \rightarrow 0] \quad (59)$$

Třetí termodynamický princip souvisí s Nernstovým teorémem, který praví: Za velmi nízkých teplot,  $T \rightarrow 0$ , se změny entropie při fázových přechodech blíží nule, tj.

$$\Delta S \rightarrow 0 \quad [T \rightarrow 0] \quad (60)$$

## 3 Základy statistické termodynamiky

### 3.1 Postuláty

Statistická termodynamika uvažuje diskretní stavbu hmoty. Částice systému se řídí zákony kvantové mechaniky; v principu jsou částice nerozlišitelné.

První postulát praví: Časový průměr mechanické vlastnosti termodynamického systému je roven souborovému průměru této vlastnosti. Pak

$$\overline{M} = \sum_j \wp_j M_j \quad (61)$$

Součet je předepsán přes všechny kvantové stavy;  $\wp_j$  jsou normovány.

Z kvantové mechaniky nevyplývá žádný důvod pro preferenci některého z kvantových stavů příslušných stejné hodnotě  $E$ . Lze proto vyhlásit druhý postulát: V souboru se stálými  $N, V, E$  mají všechny kvantové stavy stejnou pravděpodobnost:

$$\wp_i = \wp_j \quad [N, V, E] \quad (62)$$

### 3.2 Pravděpodobnost kvantového stavu systému

Kanonický systém charakterizovaný  $T, V$  a počtem částic  $N$  může v různých okamžicích nabývat různých hodnot energie, t.j. z mikrohlediska může být v kvantových stavech s různými vlastními hodnotami energie,  $E_i$ . Dá se ukázat následující závěr: Pravděpodobnost, že systém je v kvantovém stavu  $i$  je dána vztahem

$$\wp_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (63)$$

kde  $\beta = 1/kT$ ,  $T$  absolutní teplota,  $k$  – Boltzmannova konstanta a  $\sum_j e^{-\beta E_j} = Q$  je partiční funkce kanonického systému.

Z prvního postulátu plyne

$$U = \overline{E} = \sum_j \wp_j E_j = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q} \quad (64)$$

V mechanice je tlak  $P$  dán relací  $P_i = -(\frac{\partial E_i}{\partial V})_N$  takže

$$P = \overline{P} = \frac{-\sum_j (\frac{\partial E_j}{\partial V})_N e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = -\frac{1}{Q} \sum_j (\frac{\partial E_j}{\partial V})_N e^{-\beta E_j} \quad (65)$$

Pro změnu vnitřní energie systému,  $dU$  (za stálého počtu částic) lze obdržet

$$dU = d\bar{E} = \sum_i E_i d\wp_i + \sum_i \wp_i dE_i = \sum E_i d\wp_i + \sum \wp_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_N dV \quad (66)$$

Druhý člen udává – až na znaménko – reversibilní práci kterou systém s okolím vyměňuje; první pak odpovídá reversibilně vyměněnému teplu. Protože  $E_i = [-\ln \wp_i - \ln Q]/\beta$ , je

$$\sum_i E_i d\wp_i = -\frac{1}{\beta} \sum_i \ln \wp_i d\wp_i = \frac{1}{\beta} d[-\sum_i \wp_i \ln \wp_i] \quad (67)$$

Po integraci, je-li integrační konstanta je položena nule obdržíme

$$S = -k \sum_i \wp_i \ln \wp_i \quad (68)$$

Při  $T \rightarrow 0$   $K$  je systém – až na výjimky – v nejnižším kvantovém stavu, jeho pravděpodobnost  $\wp \approx 1$ , takže  $S = 0$ .

### 3.2.1 Termodynamické funkce z partiční funkce $Q$

Všechny termodynamické funkce lze vyjádřit pomocí partiční funkce kanonického souboru,  $Q$ . Tak platí

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}\right)_{N,V} \quad (69)$$

Podobně

$$P = -\frac{1}{Q} \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_N e^{-E_i/kT} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} \quad (70)$$

$$S = k \ln Q + \frac{\sum_i E_i e^{-E_i/kT}}{T \sum_i e^{-E_i/kT}} = k[\ln Q + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}\right)_{N,V}] \quad (71)$$

Pro Helmholtzovu funkci  $A = U - TS$  pak platí:

$$A = -kT \ln Q \quad (72)$$

### 3.2.2 Ideální plyn

Ideální plyn je limitní případ tekutin (za vyšších teplot) kdy hustota klesá k nule. Molekuly takového systému se prakticky neovlivňují a vlastní hodnoty energie  $E_i$  se nechají vyjádřit součtem vlastních hodnot energií jednotlivých částic systému  $\epsilon_j$ . Pak první hodnoty energie  $E_i$  jsou

$$E_1 = \epsilon'_{a1} + \epsilon'_{b1} + \dots + \epsilon'_{N1}$$

$$E_2 = \epsilon'_{a2} + \epsilon'_{b1} + \dots + \epsilon'_{N1}$$

$$E_3 = \epsilon'_{a1} + \epsilon'_{b2} + \dots + \epsilon'_{N1} \quad \text{atd.}$$

Suma v partiční funkci  $Q = \sum_i \exp[-E_i/kT]$  zahrnuje všechny kvantové stavy systému, dané všemi kombinacemi kvantových stavů individuálních částic; proto

$$Q = q'_a q'_b \dots$$

kde  $q'_i$  značí partiční funkci molekuly  $i$ . Partiční funkce nerozlišitelných identických molekul (ideálního plynu) je pak

$$Q = \frac{1}{N!} q'^N \quad (73)$$

Partiční funkci  $q'$  lze dále vyjádřit jako součin dvou příspěvků odpovídajících (i) pohybu těžiště molekuly v objemu systému, (ii) pohybům uvnitř molekuly vzhledem k těžišti

$$q' = q'_{\text{trans}} \cdot q'_{\text{vn}} \quad (74)$$

Aproximativně lze vyjádřit  $q'_{\text{vn}}$  jako součin příspěvků pohybů rotačního, vibračního, ad.

$$q'_{\text{vn}} = q'_{\text{rot}} \cdot q'_{\text{vib}} \cdot q'_{\text{el}} \cdot q'_{\text{jad}} \quad (75)$$

Protože energii nedovedeme určovat absolutně, zavádí se tzv. energie nulového bodu vztahem  $\epsilon' = \epsilon_0 + \epsilon$ . Pak

$$Q = \frac{1}{N!} \left( \sum_i e^{-(\epsilon_0 + \epsilon_i)/kT} \right)^N = \frac{1}{N!} e^{-N\epsilon_0/kT} \left( \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \right)^N \quad (76)$$

Odtud např.

$$A - U_0 = -kT \ln \left( \frac{1}{N!} q'^N \right) \quad (77)$$

### 3.2.3 Partiční funkce translační

Vlastní hodnota energie translace hmotného bodu v hranolu o hranách  $a, b, c$  a objemu  $V = abc$  je z kvantové mechaniky

$$\epsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (78)$$

takže

$$q_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (79)$$

Pro Helmholtzovu energii nalezneme

$$A_{\text{trans}} = NkT \ln N - NkT - NkT \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (80)$$

$$U_{\text{trans}} = \frac{3}{2} NkT \quad (81)$$

Příspěvek k tlaku je roven celkovému tlaku

$$P = \frac{NkT}{V} \quad (82)$$

Po jednoduchých úpravách

$$\frac{G_{\text{trans}}}{NkT} = \left[ -\ln \left( \frac{2\pi k}{Nh^2} \right)^{3/2} k \right] - \frac{3}{2} \ln M - \frac{5}{2} \ln T + \ln P \quad (83)$$

$$\frac{S_{\text{trans}}}{Nk} = -\ln N + \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{NkT}{P} \right] + \frac{5}{2} \quad (84)$$

$$H_{\text{trans}}/NkT = C_{P \text{ trans}}/Nk = \frac{5}{2} \quad (85)$$

kde  $M$  molární hmotnost, a  $P$  tlak (v  $10^5$  Pa).

### 3.2.4 Partiční funkce vnitřní

V jednoduché aproximaci je partiční funkce vnitřní dána součinem partičních funkcí rotační, vibrační, elektronické či jaderné.



### Partiční funkce vibrační

Vlastní hodnota energie dvouatomové molekuly vibračního pohybu je

$$\epsilon_{\text{vib}} = (1/2 + n)h\nu \quad (86)$$

kde  $\nu$  je charakteristická frekvence a  $n$  – kvantové číslo. Partiční funkce je

$$q_v = (1 - \exp[-h\nu/kT]) \quad (87)$$

S použitím vztahu  $h\nu = hc\tilde{\nu}$ , kde  $\tilde{\nu}$  je charakteristický vlnčet, lze definovat bezrozměrnou veličinu  $x = hc\tilde{\nu}/kT$ ; pak platí

$$\frac{A_{\text{vib}}}{NkT} = \frac{G_{\text{vib}}}{NkT} = \ln(1 - e^{-x}) \quad (88)$$

$$\frac{U_{\text{vib}}}{NkT} = \frac{H_{\text{vib}}}{NkT} = -T \frac{\partial}{\partial T} \ln(1 - e^{-x}) = \frac{x}{e^x - 1} \quad (89)$$

$$\frac{S_{\text{vib}}}{Nk} = \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \quad (90)$$

$$\frac{C_{V,\text{vib}}}{Nk} = \frac{C_{p,\text{vib}}}{Nk} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (91)$$

Víceatomová molekula, tvořena  $n$  atomy, má  $(3n - 6)$  nebo  $(3n - 5)$  (lineární tvar) vibračních stupňů volnosti. Partiční funkce je dána součtem příspěvků pro jednotlivé mody; pak platí

$$\frac{A_{\text{vib}}}{NkT} = \frac{G_{\text{vib}}}{NkT} = \sum_{i=1}^{3n-6} \ln(1 - e^{-x_i}) \quad (92)$$

a podobně pro další termodynamické funkce.

### Partiční funkce rotační

Vlastní hodnota rotační dvouatomové molekuly má tvar

$$\epsilon = l(l + 1)h^2/(8\pi^2 I) \quad (93)$$

(kde  $l$  je kvantové číslo a  $I$  moment setrvačnosti).

$$q_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) e^{-l(l+1)\theta_r/T} = \frac{T}{2\theta_r} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \quad (94)$$

kde  $\sigma = 1$  či  $2$  je číslo symetrie. Pro příspěvky k jednotlivým funkcím platí

$$\frac{A_{\text{rot}}}{NkT} = \frac{G_{\text{rot}}}{NkT} = -\ln\left(\frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2}\right) \quad (95)$$

$$\frac{U_{\text{rot}}}{NkT} = \frac{H_{\text{rot}}}{NkT} = 1 \quad (96)$$

### 3.2.5 Termodynamické funkce směsi ideálních plynů

Partiční funkci soustavy, tvořené  $N = N_A + N_B$  molekulami je:

$$Q_s = \frac{1}{N_A! N_B!} e^{-N_A \epsilon_{A0}/kT} q_A^{N_A} e^{-N_B \epsilon_{B0}/kT} q_B^{N_B} \quad (97)$$

Definujeme-li  $U_{s0} = N_A \epsilon_{A0} + N_B \epsilon_{B0}$  pak

$$A_s - U_{s0} = N_A kT \ln N_A + N_B kT \ln N_B - N_A kT(1 + \ln q_A) - N_B kT(1 + \ln q_B) \quad (98)$$

$$A_s - U_{s0} = NkT (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) + y_A(A_A - U_{A0}) + y_B(A_B - U_{B0}) \quad (99)$$

Vzhledem k definici  $U_{s0}$  lze psát

$$A_s - \sum y_i A_i^o = NkT \sum_i y_i \ln y_i \quad (100)$$

Protože se ideální plyn řídí Daltonovým zákonem, platí pro směšovací Gibbsovu funkci

$$\Delta_{\text{mix}} G = G_s - \sum y_i G_i^o = NkT \sum_i y_i \ln y_i \quad (101)$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -Nk \sum_i y_i \ln y_i \quad (102)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad \text{a} \quad \Delta_{\text{mix}} V = 0 \quad (103)$$

Poslední čtyři rovnice jsou shodné s definičními rovnicemi ideálního roztoku.

### 3.3 Tekutiny. Konfigurační integrál

Partiční funkci molekuly ideálního plynu,  $q$ , lze psát ve tvaru

$$q = \frac{1}{N!} \left(\frac{q}{V}\right)^N \int \dots \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{q}{V}\right)^N Z_N \quad (104)$$

kde  $Z_N$  je konfigurační integrál. Probíhá-li translační pohyb v potenciálním poli pak platí

$$Z_N = \int \dots \int e^{-\beta U_p(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (105)$$

Potenciální energie  $U_p$  je dána v podstatě mezimolekulárními interakcemi.

#### 3.3.1 Viriální koeficienty

Dá se ukázat, že druhý viriální koeficient, (zde značený symbolem  $B_2$ ) je dán vztahem

$$\begin{aligned} B_2 &= -\frac{1}{2V} [Z_2 - Z_1^2] = -\frac{1}{2V} \int \int [e^{-u(r_{12})/kT} - 1] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= -2\pi \int [e^{-u(r)/kT} - 1] r^2 dr \end{aligned} \quad (106)$$

Pro systém tuhých koulí je druhý a třetí viriální koeficient ( $B_3 = C$ ) roven

$$B_2 = \frac{2}{3} N_A \pi \sigma^3 \quad B_3 = \frac{5}{18} N_A^2 \pi^2 \sigma^6 \quad (107)$$

Pro pravoúhelníkový potenciál nabývá druhý viriální koeficient tvaru

$$B_2 = \frac{2}{3} N_A \pi \sigma^3 [1 - (\gamma^3 - 1)(e^{\epsilon/kT} - 1)] \quad (108)$$

Na základě znalosti několika viriálních koeficientů systému tuhých koulí byla navržena stavová rovnice

$$\frac{PV_m}{RT} = \frac{1}{(1-y)} + \frac{3y}{(1-y)^2} + \frac{(3y^2 - y^3)}{(1-y)^3} \quad (109)$$

která platí v širokém oboru hustot.

## 4 FÁZOVÉ ROVNOVÁHY ČISTÝCH LÁTEK

### 4.1 Molární veličiny

Při popisu fázových rovnováh je nutné explicitně vyjádřit závislost termodynamických funkcí na proměnlivém látkovém množství  $n_i$  jednotlivých složek systému.

Závislost objemu na nezávisle proměnných  $T, P$  a  $n$  lze vyjádřit relací

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} dn \quad (110)$$

Molární objem  $V_m = (\partial V / \partial n)_{T,P} = V/n$ .

Podobné vztahy můžeme psát též pro entalpii  $H$ , entropii  $S$  či Gibbsovu energii  $G$ :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn \quad (111)$$

kde

$$(\partial G / \partial n)_{T,P} = G_m = \mu = G/n \quad (112)$$

Veličiny  $H_m, S_m, G_m$  nazýváme molární entalpie, molární entropie a molární Gibbsova energie. Vzhledem k významu a vlastnostem molární Gibbsovy funkce vžil se pro ni název chemický potenciál a speciální symbol  $\mu$ ; pak

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn \quad (113)$$

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T dP = -S_m dT + V_m dP \quad (114)$$

$\mu$  charakterizuje fázové rovnováhy čistých látek.

Za stálé teploty a tlaku je  $dG = 0$ . Změna Gibbsovy funkce za  $[T, P]$  závisí na změnách látkových množství  $n^I, n^{II}$  v uvažovaných fázích

$$dG = dG^I + dG^{II} = \mu^I dn^I + \mu^{II} dn^{II} = (\mu^I - \mu^{II}) dn^I = 0 \quad [T, P, rovn.] \quad (115)$$

Odtud plyne podmínka fázové rovnováhy

$$\mu^I = \mu^{II} \quad [T, P, rovn.] \quad (116)$$

## 4.2 Fugacita čisté látky

Analogicky vztahu pro závislost  $\mu$  ideálního plynu na tlaku

$$d\mu = V_m dP = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \quad [T, *g] \quad (117)$$

se zavádí termodynamická funkce, zvaná fugacita, značená symbolem  $f$ :

$$d\mu = V_m dP = RT d \ln f \quad [T] \quad (118)$$

Ta je doplněna podmínkou

$$f \rightarrow P \quad \text{jestliže} \quad P \rightarrow 0$$

Rovnici lze integrovat

$$\mu = RT \ln f + C \quad (119)$$

tudíž

$$f^I = f^{II} \quad (120)$$

K určení fugacity se definuje fugacitní koeficient  $\nu^g = f/P$ , pro který platí

$$\ln \nu^g = \int_0^P (Z - 1) d \ln P \quad [T] \quad (121)$$

Pro nižší tlaky vyjádříme  $(Z - 1)$  pomocí 2. viriálního koeficientu

$$\ln \nu^g = \frac{BP}{RT} \quad (122)$$

Obecný způsob určení  $\nu^g$  plyne z použití generalizovaného diagramu pro fugacitní koeficient plynu. [Fugacita látky v kapalném (či pevném stavu) vychází z rovnosti fugacit fází v rovnováze,  $f^g(T, P^0) = f^l(T, P^0) \doteq f^{\ominus l}(T, P=100\text{kPa})$ ].

## 4.3 Dvofázové rovnováhy

Popis fázových rovnováh vychází z rovnosti chemických potenciálů a jejich diferenciálů. V rovnováze platí

$$-S_m^I dT + V_m^I dP = -S_m^{II} dT + V_m^{II} dP \quad (123)$$

### 4.3.1 Rovnováha kapalina–pára, pevná látka–pára a pevná látka–kapalina

Symbole  $\mu^l$  a  $\mu^g$  nechť značí chemické potenciály v kapalné a parní fázi, pak

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^g - S_m^l}{V_m^g - V_m^l} \quad (124)$$

Rozdíl entropií je podle druhého termodynamického principu roven  $\Delta_{vap}H/T$  takže

$$\frac{dP^o}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T\Delta V_m} \quad (125)$$

Vztah představuje Clapeyronovu rovnici.

Za předpokladu  $\Delta_{vap}H = konst$  a  $\Delta V_m = RT/P$  lze obdržet

$$\ln \frac{P_2^o}{P_1^o} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (126)$$

popřípadě

$$\ln P^o = -\frac{\Delta_{vap}H}{RT} + C \quad (127)$$

Tuto Clausiovu-Clapeyronovu rovnici lze použít i k popisu rovnováhy pevná látka–pára. V případě rovnováhy mezi kapalnou a pevnou fází se uplatní výraz

$$\Delta P^o = \frac{\Delta_{mel}H}{T\Delta V_m} \Delta T \quad (128)$$

### 4.3.2 Fázový diagram

Fázový diagram přináší závislost tlaku nasycených par kapaliny či pevné látky a křivku závislosti tlaku na bodu tání.

### 4.3.3 Semiempirické vztahy: Rovnice Antoineova, Calingaertova-Davisova a Wagnerova

Antoine navrhl semiempirickou rovnici

$$\log P^o(\text{kPa}) = A - \frac{B}{C + t(^{\circ}\text{C})} \quad (129)$$

Jinou relací je rovnice Calingaertova-Davisova

$$\log P^o(\text{kPa}) = A - \frac{B}{230 + t(^{\circ}\text{C})} \quad (130)$$

Z každé z těchto rovnic lze počítat  $\Delta_{vap}H$

$$\frac{d \ln P^o}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{RT^2} \quad (131)$$

Výparné teplo lze určit i na základě teorému korespondujících stavů. Pak

$$\frac{\Delta_{vap}H}{RT_c} = k(1 - T_r)^{3/8} \quad (132)$$

Z teorému korespondujících stavů vychází rovnice Wagnerova

$$\ln P_r^o = \frac{1}{T_r} (A\tau + B\tau^{3/2} + C\tau^3 + D\tau^6) \quad (133)$$

kde  $\tau = (1 - T_r)$ .

## 5 FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH

### 5.1 Parciální molární veličiny. Definice a stanovení

Závisí-li objem binárního systému na teplotě, tlaku a látkových množstvích složek 1 a 2, matematicky vyjádřeno  $V = V(T, P, n_1, n_2)$  je elementární změna objemu dána výrazem

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (134)$$

Poslední dvě parciální derivace jsou označovány jako *parciální molární objemy* a označovány symbolem  $\bar{V}_i$ ; obecně  $\bar{V}_i = (\partial V / \partial n_i)_{T, P, n_j \neq i}$ . Parciální objemy splňují rovnici Gibbsovu-Duhemovu

$$x_1 \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_1}\right) + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_1}\right) = 0 \quad [T, P] \quad (135)$$

Podobné vztahy lze získat též pro entalpii, entropii a Gibbsovu energii. Pro Gibbsovu energii platí

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2 \quad (136)$$

Parciální derivace Gibbsovy energie podle látkových množství jedné složky – parciální molární Gibbsova energie – se označuje speciálním symbolem  $\mu_i$  a nazývá chemickým potenciálem dané složky  $i$  (v roztoku). Platí

$$x_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right) + x_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right) = 0 \quad [T, P] \quad (137)$$

Gibbsova-Duhemova rovnice omezuje tvar empirických rovnic pro aktivitní koeficient, které lze použít ke korelaci experimentálních dat.

#### 5.1.1 Určení parciálních molárních veličin

Obvykle bývají termodynamické vlastnosti vyjádřeny jako funkce molárních zlomků. Pak platí

$$\bar{H}_2 = H_s - x_1 \left(\frac{\partial H_s}{\partial x_1}\right)_{T, P} \quad \text{a} \quad \bar{H}_1 = H_s + x_2 \left(\frac{\partial H_s}{\partial x_1}\right)_{T, P} \quad (138)$$



### 5.1.2 Směšovací a dodatkové termodynamické funkce

Změny, provázející míšení se vyjadřují pomocí směšovacích funkcí, tj.

$$\Delta_{mix}Z = Z_s - x_1Z_1^o - x_2Z_2^o = x_1\bar{Z}_1 + x_2\bar{Z}_2 - x_1Z_1^o - x_2Z_2^o \quad (139)$$

Tak pro entalpii platí

$$\Delta_{mix}H = x_1(\bar{H}_1 - H_1^o) + x_2(\bar{H}_2 - H_2^o) \quad (140)$$

Výrazy v závorkách – rozdíl parciální molární entalpie (v roztoku) a molární entalpie čisté látky – se nazývají diferenciální molární rozpouštěcí tepla. V případě Gibbsovy funkce vyjadřujeme  $\Delta_{mix}G$  pomocí chemických potenciálů; platí

$$\Delta_{mix}G = x_1(\mu_1 - \mu_1^o) + x_2(\mu_2 - \mu_2^o) \quad (141)$$

Parciální molární objemy ideálního plynu jsou rovny molárním objemům a podobně parciální molární entalpie molárním entalpiím, takže platí  $\Delta_{mix}V = 0$  a  $\Delta_{mix}H = 0$ . Směšovací entropie  $\Delta_{mix}S$  a směšovací Gibbsova funkce  $\Delta_{mix}G$  však jsou nenulové i v případě ideálních roztoků. K zachycení vlivu neideálního chování na entropii a Gibbsovu funkci se uvádějí dodatkové funkce vztahem

$$\Delta Z^E = \Delta_{mix}Z - \Delta_{mix}Z^* \quad (142)$$

kde \* označuje ideální roztok.

## 5.2 Podmínky fázové rovnováhy v roztocích. Gibbsův zákon fází

Z podmínky fázové rovnováhy  $dG = dG^I + dG^{II} + \dots = 0$  [ $T, P$ ] (kde symboly  $I, II$  označují jednotlivé fáze) plyne

$$\mu_1^I dn_1^I + \mu_2^I dn_2^I + \mu_3^I dn_3^I + \dots + \mu_1^{II} dn_1^{II} + \mu_2^{II} dn_2^{II} + \mu_3^{II} dn_3^{II} + \dots = 0 \quad [T, P] \quad (143)$$

Protože celkové látkové množství jednotlivých složek v celém systému je konstantní

$$0 = (\mu_1^{II} - \mu_1^I)dn_1^{II} + (\mu_2^{II} - \mu_2^I)dn_2^{II} + \dots [T, P] \quad (144)$$

platí rovnost potenciálů jednotlivých složek ve všech fázích:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} = \dots \quad \text{pro } i = 1, 2, \dots [T, P] \quad (145)$$

**Gibbsův zákon** udává počet stupňů volnosti, tj. počet nezávislých proměnných, které lze v určitém oboru měnit, aniž by se změnil počet fází daného vícesložkového roztoku. Je-li počet složek roztoku  $c$ , počet fází  $f$ , pak počet stupňů volnosti  $v$  lze nalézt z úvahy

$$v = f(c - 1) + 2 - c(f - 1) = c - f + 2 \quad (146)$$

### 5.3 Závislost $\mu$ na teplotě, tlaku a složení. Fugacita a aktivita složky v roztoku

Diferenciál chemického potenciálu je dán tvarem

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dP + (\partial\mu_i/\partial x_i)_{T,P} dx_i \quad (147)$$

Pro ideální plyn

$$d\mu_i = RT d \ln P + RT d \ln x_i = RT d \ln(x_i P) = RT d \ln P_i \quad [T, *g] \quad (148)$$

Pro reálný roztok se definuje *fugacita složky ve směsi*,  $f_i$ , vztahem

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad [T] \quad (149)$$

a podmínkou, aby při  $P \rightarrow 0$  byla fugacita rovna parciálnímu tlaku. Roztoky, pro které platí vztah

$$f_i = x_i f_i^\circ \quad (150)$$

nazýváme ideálními roztoky.

Za stálé teploty a tlaku dosazením za chemické potenciály plyne Gibbsova-Duhemova rovnice pro fugacity složek ve směsi

$$x_1(\partial \ln f_1/\partial x_1) + x_2(\partial \ln f_2/\partial x_1) = 0 \quad [T, P] \quad (151)$$

Podmínka fázové rovnováhy – rovnost chemických potenciálů každé složky ve všech koexistujících fázích platí i pro fugacity. Z definiční rovnice je též

$$\mu_i - \mu_i^\ominus = RT \ln(f_i/f_i^\ominus) \quad [T] \quad (152)$$

kde symbol  $^\ominus$  značí standardní - referentní stav. Zlomek v poslední rovnici udává tzv. aktivitu pro níž platí

$$\mu_i - \mu_i^\ominus = RT \ln(f_i/f_i^\ominus) = RT \ln a_i \quad [T] \quad (153)$$

Volba referentního stavu je následující: Pro plyny je to čistá látka ve stavu ideálního plynu za tlaku 1 bar (=100 kPa Pa) při dané teplotě. Aktivita složky je pak rovna parciálnímu tlaku (v bar) násobenému fugacitním koeficientem  $f_i^g = \nu^g P_r$ .

Pro kapalinu (neelektrolyt) je standardním stavem čistá látka za dané teploty a tlaku 1 bar;  $f^\ominus$  je (až na zanedbatelnou korekci) rovna tlaku nasycených par  $P^o$ ; aktivita je pak dána součinem aktivitního koeficientu  $\gamma$ , molárního zlomku a tlaku nasycených par  $a_i = \gamma_i x_i P_i^o$ . Pro látky v pevném skupenství je referentním stavem čistá látka za [T, P= 1 bar] v stálé modifikaci.

## 5.4 Ideální roztok. Raoultův a Henryho zákon

Ideální roztok je definován rovnicí

$$f_i = kx_i \quad (154)$$

(kde  $k$  je konstanta). Existuje-li složka  $i$  v dané fázi jako čistá látka, pak

$$f_i = x_i f_i^o \quad (155)$$

V rovnováze mezi kapalnou a plynou fází platí rovnost chemických potenciálů a též rovnost fugacit dané složky v obou fázích. Za nízkých tlaků je fugacita plyné (parní) fáze přibližně rovna parciálnímu tlaku,  $f_i^g = P_i$ , fugacitu  $f_i^o$  je rovna tlaku nasycených par čisté kapaliny,  $P_i^o$ . Pak

$$P_i = x_i P_i^o \quad (156)$$

Tento vztah byl empiricky nalezen Raoultem.

### 5.4.1 Rovnováha kapalina–pára ideálního roztoku

Z Raoultova zákona lze nalézt závislost tlaku par na složení kapalně fáze ( $x_1$ ) a parní fáze ( $y_1$ ) v případě ideálního dvousložkového systému:

$$P = x_1 P_1^o + x_2 P_2^o = P_2^o + x_1 (P_1^o - P_2^o) \quad (157)$$

$$P = \frac{P_1^o P_2^o}{P_1^o - y_1 (P_1^o - P_2^o)} \quad (158)$$

Na základě předchozích dvou rovnic lze sestavit  $x - y - P$  diagram a diagram  $x - y - T$ , dovolující sledovat destilaci či rektifikaci. Jednodušší je  $x - y$  diagram pro závislost  $y_1/y_2 = (x_1 P_1^o)/(x_2 P_2^o)$ . Poměr tlaků nasycených par  $\alpha_{12} = P_1^o/P_2^o$  se nazývá koeficient relativní těkavosti ideálního roztoku.

### 5.4.2 Rozpustnost plynů

Závislost rozpustnosti plynu na (parciálním) tlaku je

$$P_1 = k_H x_1 \quad (159)$$

kde  $k_H$  je tzv. Henryho konstanta (zpravidla udávaná v MPa), závisující na teplotě; poslední vztah se nazývá Henryho zákon.

## 5.5 Koligativní vlastnosti

Ke koligativním vlastnostem řadíme zvýšení bodu varu, pokles bodu tání a zvýšení osmometrického tlaku při ebulioskopii, kryoskopii nebo osmometrii. Tyto metody slouží k stanovení molární hmotnosti (a dalších vlastností). Platí

$$M_2 = \frac{RT^2 M_1}{1000 \Delta_{vap} H_1} \frac{1000 w_2}{\Delta T w_1} = K_e \frac{1000 w_2}{\Delta T w_1} \quad (160)$$

(kde  $w_i$  je navážka složky  $i$ ).

Osmometrický tlak je úměrný koncentraci  $c_2$  netěkavé látky.

$$\pi = \Delta P = \frac{RT}{V_1^o} x_2 \approx \frac{RT}{V_1^o} \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{V_1} RT = c_2 RT \quad (161)$$

Přesnost metod klesá od kryoskopie k osmometrii, velikost měřitelné molární hmotnosti ve stejném směru roste.

## 5.6 Reálné roztoky

Systémy, které nesplňují podmínku (154) v celém koncentračním oboru označujeme jako reálné roztoky.

### 5.6.1 Rovnováha kapalina–pára za nízkých tlaků

Obdobou vztahu pro rovnováhu v ideálním roztoku je výraz

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^o \quad (162)$$

Pak je závislost celkového tlaku na složení kapalné a parní fáze

$$P = \gamma_2 P_2^o + x_1 (\gamma_1 P_1^o - \gamma_2 P_2^o) \quad (163)$$

$$P = \frac{\gamma_1 \gamma_2 P_1^o P_2^o}{\gamma_1 P_1^o - y_1 (\gamma_1 P_1^o - \gamma_2 P_2^o)} \quad (164)$$

Pro reálný roztok je relativní těkavost dána vztahem  $\alpha_{12} = \gamma_1 P_1^o / \gamma_2 P_2^o$  takže

$$y_1 = \frac{\alpha_{12} x_1}{1 + x_1 (\alpha_{12} - 1)} \quad (165)$$

Je-li  $\gamma_1$  při  $x_1 \approx 0$  značně větší než jedna, pak křivka  $y$  vs  $x$  nabývá esovitý charakter a v části pro  $x \rightarrow 1$  eventuelně protíná přímku  $y = x$  v tzv. azeotropickém bodě; na křivce  $T - x$  a  $P - x$  mu odpovídá minimum/maximum křivky.

### 5.6.2 Rovnováha kapalina–kapalina

Rozpadá-li se roztok pro určitou koncentrační oblast na dvě rovnovážné kapalně fáze platí pro každou složku rovnosti aktivit  $a_i^I = a_i^{II}$   $i = 1, 2$  kde symboly  $I, II$  jsou označeny obě kapalně fáze o složení  $x_1^I$  a  $x_1^{II}$ ; složení koexistujících kapalných fází je pak  $(x_i^I/x_i^{II}) = (\gamma_i^{II}/\gamma_i^I)$ . Jsou-li v rovnováze dvě kapalně a jedna parní fáze, tvoří se tzv. heterogenní azeotropický bod.

### 5.6.3 Rovnováha kapalina–pevná látka

Nezbytná data ke sestavení fázových diagramů plynou z termické analýzy. Při ní se sleduje závislost teploty chladnoucí taveniny na čase.

Na výsledných křivkách lze nalézt zlomy a prodlevy, odpovídající fázovým přeměnám. Nejjednodušší fázový diagram má dvě křivky  $l - s$ , které se stýkají v bodě, zvaném eutektikum kdy teplota tání je nižší než b.t. čistých látek. Většina fázových diagramů binárních soustav je složitější díky tvorbě kongruentně nebo inkongruentně tajících sloučenin.

### 5.6.4 Třísložkové soustavy. Rovnováha kapalina–kapalina

K znázornění fázových rovnováh za [T] nebo [P] pro 3 fáze slouží rovnostranný trojúhelník. Speciální případ rovnováhy kapalina–kapalina nastává, jsou-li 2 složky prakticky zcela nemísitelné zatímco třetí je neomezeně mísitelná s oběma. V rovnováze platí rovnost aktivit v koexistujících fázích  $a_3^I = \gamma_3^I x_3^I = a_3^{II} = \gamma_3^{II} x_3^{II}$  Pak

$$(x_3^I/x_3^{II}) = (\gamma_3^{II}/\gamma_3^I) = konst \quad (166)$$

Podobně platí i pro poměr koncentrací  $(c_3^I/c_3^{II}) = konst$ . Poslední výraz se označuje jako Nernstův rozdělovací zákon.

## 6 CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

### 6.1 Podmínky chemické rovnováhy

Z kriteriá rovnováhy za  $[T, P]$  plyne pro reakci  $bB + cC + \dots = rR + sS + \dots$

$$r\mu_R + s\mu_S + \dots - b\mu_B - c\mu_C - \dots = 0 \quad (167)$$

Poslední rovnice představuje podmínku chemické rovnováhy. Protože  $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$  lze nalézt

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \quad (168)$$

kde

$$r\mu_R^\ominus + s\mu_S^\ominus + \dots - b\mu_B^\ominus - c\mu_C^\ominus - \dots = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus = \Delta_r G^\ominus \quad (169)$$

Zlomek v logaritmické funkci představuje *pravou rovnovážnou konstantu* vyjádřenou pomocí aktivit

$$K = \frac{a_R^r a_S^s \dots}{a_B^b a_C^c \dots} = \frac{\prod a_P^p}{\prod a_V^v} = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (170)$$

kde  $V$  a  $v$  zde značí výchozí látky a  $P$  a  $p$  produkty.  $\mu_i^\ominus$  i  $f_i^\ominus$  musí být uvažovány při téměř standardním stavu.

#### 6.1.1 Reakční izoterma

Když není systém v chemické rovnováze, platí

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= r\mu_R + s\mu_S - b\mu_B - c\mu_C = r\mu_R^\ominus + s\mu_S^\ominus - b\mu_B^\ominus - c\mu_C^\ominus + RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} = \\ &= \Delta_r G^\ominus + RT \ln \frac{a_R^r a_S^s}{a_B^b a_C^c} \end{aligned} \quad (171)$$

Aktivity  $a'_i$  v poslední rovnici jsou obecně nerovnovážné. Poslední výraz se nazývá reakční izoterma.

Změna Gibbsovy energie dovoluje určit (užitečnou) práci elektrickou, vykonanou za  $[T, P]$ . Jsou-li  $E$  a  $Q$  rovnovážné napětí (potenciální rozdíl) a náboj,  $F$  Faradayova konstanta a  $n$  počet elektronů vyměněných v elementární reakci, pak Nernstova rovnice má tvar

$$-nFE = -nFE^\ominus + RT \ln \left( \prod_p a_P^p / \prod_v a_V^v \right) \quad (172)$$

## 6.2 Volba standardního stavu

Běžné volby standardních stavů pro směsi neelektrolytů byly uvedeny v předchozí sekci. Pro rozpuštěnou látku a ionty v (zředěných) roztocích elektrolytů je předchozí volba standardního stavu nevhodná, neboť daná složka jako čistá látka neexistuje. Vhodnou volbou je stav, odpovídající lineární extrapolaci termodynamických funkcí z chování nekonečně zředěného roztoku při dané teplotě a tlaku  $P^\ominus$  na jednotkovou molalitu (jednotkovou koncentraci).

## 6.3 Chemické reakce v plynné fázi

V případě homogenní reakce v plynné fázi je standardním stavem pro všechny komponenty stav čisté látky za  $[T, P=100 \text{ kPa}]$ . Rovnovážná konstanta  $K$  má tvar

$$K = \frac{(\nu_R^g)^r (\nu_S^g)^s}{(\nu_B^g)^b (\nu_C^g)^c} \frac{y_R^r y_S^s}{y_B^b y_C^c} (P_r)^{\sum \nu} \quad (173)$$

kde  $\sum \nu = r + s - b - c$ . První zlomek, zahrnující fugacitní koeficienty  $\nu_i^g$ , obvykle  $K_\nu \approx 1$ . Jestliže dosadíme za molární zlomky složek v plynné fázi z definice  $y_i = n_i / \sum n_k$ , lze obdržet

$$K = K_\nu \frac{n_R^r n_S^s}{n_B^b n_C^c} \left( \frac{P_r}{\sum n_k} \right)^{\sum \nu} \quad (174)$$

Je-li  $m = \sum \nu < 0$ , zvýšení tlaku podporuje zvýšení výtěžku reakce. Opačný výsledek má přidávání inertu.

## 6.4 Chemická reakce v kapalně a v pevné fázi

Pro roztoky neelektrolytů, je  $a_i = f_i / f_i^o = \gamma_i x_i$ . Po dosazení plyne pro  $K_a$  výraz

$$K = \frac{\gamma_R^r \gamma_S^s}{\gamma_B^b \gamma_C^c} \frac{x_R^r x_S^s}{x_B^b x_C^c} = K_\gamma \frac{n_R^r n_S^s}{n_B^b n_C^c} (\sum n_k)^{-\sum \nu} \quad (175)$$

Pokud probíhá reakce v pevné fázi, je volba standardního stavu obdobná předchozímu případu s tím, že je nutno pro standardní stav uvažovat stálou modifikaci.

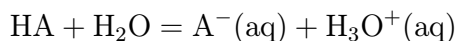
## 6.5 Chemická reakce v roztocích elektrolytů

V případě roztoků elektrolytů (příkladem jsou vodné roztoky solí) je vhodnou volbou standardního stavu stav nekonečně zředěného roztoku, extrapolovaný na jednotkovou molalitu (koncentraci); tomu odpovídá aktivitní koeficient  $\gamma^\theta$ . Pro rovnovážnou konstantu lze psát

$$K = \frac{\gamma_R^{\theta r} \gamma_S^{\theta s}}{\gamma_B^{\theta b} \gamma_C^{\theta c}} \frac{m_R^r m_S^s}{m_B^b m_C^c} \quad (176)$$

Obvykle je prvý zlomek  $K_{\gamma^\theta} = 1$ .

Významnými představiteli reakcí tohoto typu jsou disociace kyselin (s konstantou  $K_a$ ) (popř. zásad) dle rovnice



pro něž platí

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (177)$$

Mezi významné reakce tohoto typu patří disociace vody (autoprotolýza) t.j. reakce  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  s rovnovážnou konstantou  $K_w$

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (178)$$

## 6.6 Chemická rovnováha v heterogenní soustavě

Jestliže jednotlivé složky reakční směsi jsou v různých skupenstvích, jde o heterogenní chemickou rovnováhu. Rozdíl proti předchozímu postupu je pouze v tom, že aktivity (a chemické potenciály) některých složek uvažujeme v různých fázích. Přitom často komponenty v pevném (kapalném) skupenství jsou čistými látkami s jednotkovou aktivitou.

## 6.7 Určení standardní reakční Gibbsovy energie

Výpočet hodnot standardní reakční Gibbsovy energie je obdobou určení reakční enthalpie; jednoduchý je v případě, kdy chemické potenciály (molární Gibbsovy energie), nebo slučovací enthalpie a entropie všech látek při dané teplotě jsou k dispozici (zpravidla pouze při  $T = 298,15 \text{ K}$ ). Pak platí

$$\Delta_r G_{298}^\ominus = \sum \nu_i (\Delta_f G_{298}^\ominus)_i \quad (179)$$



nebo

$$\Delta_r G_{298}^\ominus = \sum \nu_i (\Delta_f H_{298}^\ominus)_i - T \sum \nu_i (S_{298}^\ominus)_i \quad (180)$$

Při teplotě rozdílné od hodnoty  $T^\circ = 298,15$  K lze:

a) určit nezávisle  $\Delta_r H^\ominus$  a  $\Delta_r S^\ominus$  při dané teplotě z hodnot termodynamických funkcí při 298,15 K,

$$\Delta_r H_T^\ominus = \Delta_r H_{T^\circ}^\ominus + \int_{T^\circ}^T \Delta C_p dT \quad \Delta_r S_T^\ominus = \Delta_r S_{T^\circ}^\ominus + \int_{T^\circ}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

b) Jednodušší postup vychází z termodynamické relace  $[\partial(G/T)/\partial T]_P = -H/T^2$

$$\left( \frac{\Delta_r G^\ominus}{T} \right)_T = \left( \frac{\Delta_r G^\ominus}{T} \right)_{T^\circ} - \int_{T^\circ}^T \left( \frac{\Delta_r H^\ominus}{T^2} \right) dT \quad (181)$$

kde  $\Delta_r H^\ominus = I_H + \int \Delta C_p dT$  a  $I_H$  je integrační konstanta ve výrazu  $\Delta_r H = f(T)$ .

c) Při třetím způsobu vycházíme z rovnice

$$-\frac{\Delta_r G^\ominus}{T} = -\frac{\Delta_r H_{298}^\ominus}{T} + \sum_i \nu_i \left( -\frac{(G_T - H_{298})}{T} \right)_i \quad (182)$$

kde termodynamické funkce  $[-(G_T - H_{298})/T]_i$  pro ideální plyn jsou určeny metodami statistické termodynamiky. Bývají tabelovány při několika teplotách (např. 298,15, 500, 750, 1000 K) a pro jiné teploty se určí interpolací.

## 6.8 Nernstova formulace třetího termodynamického principu

Z rozboru závislostí reakčních tepel a reakčních Gibbsových energií na teplotě při  $T \rightarrow 0$  K Nernst zjistil, že obě závislosti se k sobě přimykají a mají společnou tečnu. Protože  $S = -(\partial G/\partial T)$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta G^\ominus - \Delta H^\ominus}{T} = \frac{\frac{\partial \Delta G^\ominus}{\partial T} - \frac{\partial \Delta H^\ominus}{\partial T}}{1} \quad (183)$$

Protože čítec posledního zlomku je podle Nernstova zjištění nulový, je  $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial \Delta G^\ominus/\partial T) = 0$  a tedy

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S^\ominus = 0 \quad (184)$$

Pak ale i

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \Delta H^\ominus}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_P = 0 \quad (185)$$

Aby tyto závěry obecně platily, musí platit pro individuální složky

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \quad (186)$$

(a totéž i pro molární tepelnou kapacitu za stálého tlaku).

Slovy: Entropie každé chemicky homogenní kondensované fáze se blíží s klesající teplotou neomezeně nule. To je obsah třetí věty termodynamické.

## 7 ROZTOKY ELEKTROLYTŮ

Roztoky elektrolytů jsou vícesložkové soustavy, tvořené rozpouštědlem a ionty, t.j. atomy a skupinami atomů, nesoucími kladný nebo záporný náboj. Termodynamická soustava jako celek musí zůstat elektroneutralní. Podmínka elektroneutrality a skutečnost, že mezimolekulární síly mezi ionty (charakterizované Coulombovým výrazem) jsou výrazně odlišné od dispersních sil, působících mezi neutrálními molekulami významně ovlivňuje chování soustav elektrolytů a následně i odpovídající termodynamický popis.

Popis zředěných (vodných) roztoků je dobře formulovanou a poměrně jednoduchou částí termodynamiky roztoků elektrolytů. Naproti tomu je popis chování koncentrovaných soustav elektrolytů značně komplikovanou záležitostí, ležící mimo rámec tohoto textu.

### 7.1 Základní termodynamické vztahy

#### 7.1.1 Standardní stav. Aktivita. Střední aktivitní koeficient

V roztoku elektrolytu musí platit podmínka elektroneutrality

$$\sum z_i n_i = z_+ n_+ + z_- n_- = 0 \quad (187)$$

Při disociaci iontové sloučeniny



platí v rovnováze pro chemické potenciály

$$\mu_{M_m A_k} = m \mu_{M^{z_+}} + k \mu_{A^{z_-}} \quad (188)$$

Dále platí

$$\Delta_r G = n_s (m \mu_{M^{z_+}} + k \mu_{A^{z_-}} - \mu_{M_m A_k}^\ominus) + n_w (\mu_w - \mu_w^\ominus) \quad (189)$$

Reakční Gibbsova energie rozpouštění nezávisí na stupni disociace  $\alpha$ .

Z podmínky chemické rovnováhy pro disociaci iontové látky plyne rovnost chemického potenciálu nedisociované komponenty a chemických potenciálů iontů.

$$\mu_{MA}^\ominus = \mu_M + \mu_A = \mu_M^\ominus + \mu_A^\ominus + RT \ln a_M + RT \ln a_A \quad (190)$$

Aktivita  $a_i = f_i/f_i^\ominus$  je

$$a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m^\ominus} = \gamma_i m_i^* \quad (191)$$

Aktivitní koeficienty jednotlivých iontů nelze stanovit; zavádí se střední aktivitní koeficient

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_M^m \gamma_A^k)^{1/(m+k)} \quad (192)$$

Při nízkých molalitách (koncentracích) lze střední aktivitní koeficient určit z Debyeova-Hückelova limitního výrazu

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (193)$$

jako funkci iontové síly  $I$  (kde  $A = 0,509$  při 298,15 K)

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i (z_i)^2, \quad i = +, - \quad (194)$$

## 7.2 Definice pH. Tlumící směsi

Veličina pH se definuje jako záporně vzatý dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů,  $\text{pH} = -\log c_{H^+}$ . Čistá voda má při  $T = 298,15$  K  $\text{pH} = 7$ . V exaktním postupu se definuje pH jako  $\text{pH} = -\log a_{H^+}$ .

Tlumící roztoky jsou obvykle tvořeny směsí slabé, málo disociované kyseliny (HA) a její soli se silnou zásadou ( $A^-$ ). Pro aktivitu vodíkových iontů platí

$$a_{H_3O^+} = K_a \frac{m_a \gamma_{HA}}{m_s \gamma_{A^-}} \quad (195)$$

respektive

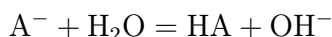
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{m_a}{m_s} - \log \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \quad (196)$$

kde  $\text{p}K_a$  značí  $-\log K_a$ .

Podobně může fungovat i směs slabé zásady a její soli se silnou kyselinou. Pak

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b - \log \frac{m_s}{m_b} \quad (197)$$

Při rozpouštění soli slabé kyseliny a silné zásady ve vodě nastává hydrolyza – anion  $A^-$  reaguje s přebytkem vody za vzniku nedisociované kyseliny



Po vyjádření rovnovážné konstanty hydrolyzy  $K_h = K_w/K_a$  plyne

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \log\left[\frac{K_a}{m_s}\right] \quad (198)$$

Podobně pro sůl slabé zásady a silné kyseliny plyne vztah

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \log\left[\frac{m_s}{K_b}\right] \quad (199)$$

Poslední vztahy se označují jako Hendersonovy-Hasselbalchovy rovnice.

### 7.3 Galvanické články. Nernstova rovnice

Galvanické články jsou zařízení k přímé přeměně chemické energie spontánně probíhajícími oxidačně-redukčními reakcemi v elektrickou práci. Nejjednodušší galvanický článek sestává ze dvou kovových vodičů v kontaktu s elektrolytem. Kovový vodič a elektrolyt tvoří elektrodu (poločlánek). Elektrická práce  $w_e$  článku, daná součinem rozdílu svorkového napětí nezatíženého článku (rovnovážného napětí, elektromotorické síly),  $E$  a převedeného náboje  $Q$

$$w_e = -EQ = -nFE \quad (200)$$

kde  $F = N_A e^-$ ,  $e^-$  je náboj elektronu,  $F$  Faradayova konstanta ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) a  $n$  počet převáděných elektronů. Dosadíme-li výraz  $-nFE$  za  $\Delta_r G$  a  $-nFE^\ominus$  za  $\Delta_r G^\ominus$  do výrazu pro reakční izotermu, lze pobdržet Nernstovu rovnici

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_p a_P^p}{\prod_v a_V^v} \quad (201)$$

Aktivity produktů i výchozích látek jsou obecně aktivitami neodpovídajícími chemické rovnováze. Na anodě galvanického článku probíhá oxidace na katodě redukce. V článkovém diagramu se píše anoda vlevo, katoda vpravo

Galvanický článek lze myšlenkově rozdělit na dvě části, tzv. poločlánky. Rovnovážné napětí ( $E$ ) článku odpovídá rozdílu potenciálů obou elektrod  $E = E_p - E_l$ . Potenciál jednotlivých poločlánků je (pro  $z^+ = 2$ )

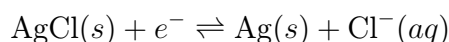
$$E_{M^{2+} \rightarrow M} = E_{M^{2+} \rightarrow M}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{M^{2+}} \quad (202)$$

### 7.3.1 Typy poločlánků

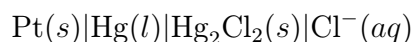
Rozlišujeme následující třídy poločlánků (elektrod):

(i) Nejjednodušší typ elektrody (prvního druhu) je tvořen kovovým vodičem v kontaktu s roztokem stejnojmenných iontů, schematicky  $M(s)|M^{z_i^+}(aq)$ .

(ii) Elektrody druhého druhu jsou tvořeny kovovým vodičem obaleným málo rozpustnou solí tvořenou kationtem odpovídajícím danému vodiči a aniontem v kontaktu s roztokem téhož aniontu. Příkladem je poločlánek, tvořený Ag-vodičem (drátkem), pokrytým vrstvou AgCl. Elektrodivý děj je dán schématem



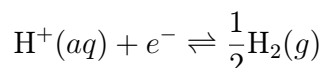
Poločlánky tohoto typu slouží jako referentní. Nejznámější je elektroda kalomelová daná diagramem



(iii) Plynové poločlánky jsou tvořeny kovovým vodičem, jehož povrch, ponořený do elektrolytu (s daným iontem) je sycen odpovídajícím plynem. Probíhá např. reakce  $\frac{1}{2}Cl_2(g) + e^- \rightleftharpoons Cl^-(aq)$

Základní význam pro elektrochemii má vodíková elektroda (poločlánek), tvořená Pt-plíškem pokrytým Pt-černí, syceným vodíkem. ( $E^\ominus$  odpovídá tlaku 100 kPa,  $P_r = 1$  v roztoku o jednotkové aktivitě).

Platí



Potenciál této elektrody při tlaku  $P_r = 1$  a jednotkové aktivitě hydroxoniových iontů  $a_{H_3O^+} = 1$  je – z definice – při všech teplotách roven nule.

(iv) Oxidačně-redukční poločlánky.

(v) Speciální elektrody pro analytické a další účely.

### 7.3.2 Standardní rovnovážné napětí článku

Standardní rovnovážné napětí článku  $E^\ominus$  je dáno algebraickým součtem  $E_i^\ominus$  odpovídajících poločlánků,  $E_i^\ominus$ . Standardní rovnovážné napětí vodíkového poločlánku  $E_{H_2}^\ominus$  se pokládá rovno nule a  $E_i^\ominus$  ostatních poločlánků se vyjadřují vzhledem k tomuto referentnímu bodu. Definujeme

$$E_{H^+ \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)}^\ominus = 0 \quad (203)$$

při relativním tlaku  $P_r = 1$  za všech teplot. S touto volbou souvisí pak definice chemického potenciálu, entropie a slučovací entalpie, které jsou pro vodíkový poločlánek rovněž nulové za všech teplot. Aktivitu iontů  $a_i$  lze vyjádřit pomocí relativních molalit (vztažených na  $m^\ominus = 1 \text{ mol/kg}$ ) a aktivitních koeficientů, daných např. Debyeovým-Hücklovým vztahem

$$\log \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} / (1 + B \sqrt{I}) \quad (204)$$

## 7.4 Termodynamické a analytické aplikace

Měření rovnovážné napětí vede k přímému určení reakční změny Gibbsovy energie z výrazu  $\Delta_r G = -nFE$ .

Ze závislosti rovnovážné napětí daného článku na teplotě plyne vztah pro změnu entropie

$$\Delta_r S^\ominus = -\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial T} = nF \frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \quad [P = konst] \quad (205)$$

Pro  $\Delta_r H^\ominus$  platí

$$\Delta_r H^\ominus = nFT^2 \frac{\partial (E^\ominus/T)}{\partial T} \quad [P = konst] \quad (206)$$

Standardní hodnoty elektrochemických potenciálů,  $E_i^\ominus$ , dovolují určovat součin rozpustnosti málo rozpustných solí. Příkladem může být součin rozpustnosti AgCl, definovaný jako

$$K_s = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = s^2 \quad (207)$$

kde  $a_i$  značí rovnovážné aktivity příslušných iontů v nasyceném roztoku.

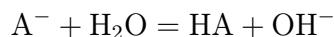
### 7.4.1 Potenciometrická titrace

Při acidobazických titracích lze místo indikátoru použít článek tvořený vodíkovou, – v praxi skleněnou elektrodou a referentní kalomelovou elektrodou; rovnovážné napětí článku (které měříme) je dáno vztahem

$$\begin{aligned} E &\doteq E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln m_{H_3O^+} = \\ &= E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \text{pH} = E^\ominus + 0,0591 \cdot \text{pH} \end{aligned} \quad (208)$$

kde  $E^{\ominus} = E_{kal}^{\ominus} - 0$ .

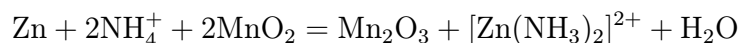
Při titraci silné zásady silnou kyselinou či opačně je bod ekvivalence při  $\text{pH} = 7$ , takže  $0,0591 \cdot \text{pH}$  je rovno  $0,4143$  V. Při titraci slabé kyseliny silnou zásadou probíhá hydrolyza



a v bodě ekvivalence je  $\text{pH}$  stejné jako při rozpouštění dané soli.

## 7.5 Baterie, akumulátory a palivové články

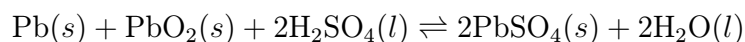
Zdroji nízkonapěťové elektromotorické síly jsou baterie a akumulátory. Na rozdíl od baterií akumulátory lze po vybití znovu nabít. Suchý článek Le-Clancheův je tvořen uhlíkovou a zinkovou elektrodou s elektrolytem tvořeným  $\text{NH}_4\text{Cl}$  s přidavkem  $\text{MnO}_2$ . Je založen na reakci



Kompaktní baterie s dlouhou dobou života je popsána schématem



Součástmi olověného akumulátoru jsou Pb desky pokryté  $\text{PbSO}_4$ , ponořené do koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . V akumulátoru probíhá celková reakce



V palivovém článku se realizuje exothermní reakce plynů za přímé produkce elektrické energie. Nejznámější je palivový článek na bázi vodíku popsaný celkovým diagramem



Podobným způsobem lze realizovat v palivovém článku i oxidaci methanu a dalších plynů.



## 8 Chemická kinetika

Náplní chemické kinetiky je stanovení a) reakční rychlosti b) reakční cesty c) příčin chemické reaktivity.

Chemické reakce třídíme: podle a) počtu fází b) způsobu provádění (vsádkové, kontinuální) c) podmínek (isotermické,...) d) způsobu aktivace e) kinetických kritérií – řádu, molekularity.

### 8.1 Reakční rychlost, řád, homogenní reakce

Je-li dξ změna reakčního rozsahu, je reakční rychlost  $r$

$$r = \frac{d\xi}{Vdt} = \frac{-dn_A}{aVdt} \quad (209)$$

kde  $V$  je objem,  $a$  stechiometrický koeficient výchozí látky A a  $t$  čas. Reakční rychlost změny určité látky je  $r_A = ar$ . Za stálého objemu je rychlost dána změnou koncentrace s časem. Rychlost se vyjadřuje rovnicí

$$r = k(T)f(c_A, c_B, \dots) = k(T)c_A^{v_a}c_B^{v_b}\dots \quad (210)$$

Zde je  $k$  konstanta reakční rychlosti  $c$  koncentrace a  $v_i$  řád reakce vzhledem k látce I.

#### 8.1.1 Jednosměrné homogenní reakce. Poločas

V uzavřeném systému  $[V]$  lze vztahy pro rychlost reakce integrovat

$$k \int dt = - \int \frac{dc_A}{c_A^n} \quad (211)$$

Poločasem reakce se rozumí doba za kterou se sníží koncentrace na polovinu. Podle řádu reakce má integrovaná závislost a poločas tvar:

a) nultý řád

$$c_A = c_{A0} - kt \quad t_{0,5} = c_{A0}/2k \quad (212)$$

b) první řád

$$\ln c_A = \ln c_{A0} - kt \quad t_{0,5} = \ln 2/k \quad (213)$$

c) druhý řád (reakce  $2A \rightarrow P$ )

$$1/c_A = 1/c_{A0} + kt \quad t_{0,5} = 1/kc_{A0} \quad (214)$$

d) druhý řád (reakce  $A+B \rightarrow P$ )

$$\ln(c_A/c_B) = \ln(c_{A0}/c_{B0} + k t (c_{A0} - c_{B0})) \quad t_{0,5} = \frac{\ln(2 - c_{A0}/c_{B0})}{k(c_{B0} - c_{A0})} \quad (215)$$

e) třetí řád ( $3A \rightarrow P$ )

$$1/c_A^2 = 1/c_{A0}^2 + 2 k t \quad t_{0,5} = \frac{3}{2 k c_{A0}^2} \quad (216)$$

f) obecně pro  $n \neq 1$

$$1/c_A^{n-1} = 1/c_{A0}^{n-1} + (n-1) k t \quad t_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k c_{A0}^{n-1}} \quad (217)$$

### 8.1.2 Simultánní homogenní reakce

**Souběžné reakce** Souběžné reakce zahrnují tři třídy:

a) typ  $[A \rightarrow R (k_1) \quad A \rightarrow S (k_2)]$

b) typ  $[A+B \rightarrow R (k_1) \quad A+C \rightarrow S (k_2)]$

$$\ln c_A = \ln c_{A0} - (k_1 + k_2) t \quad (218)$$

#### Následné reakce

Schéma je následující  $A \rightarrow B \rightarrow C \quad [k_1, k_2]$  Po integraci

$$\begin{aligned} c_A &= c_{A0} e^{-k_1 t} \\ c_B &= c_{A0} k_1 \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \\ c_C &= c_{A0} - c_A - c_B \end{aligned} \quad (219)$$

Koncentrace látky B nabývá maxima v čase

$$t_{max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \quad (220)$$

kdy je

$$c_{Bmax} = c_{A0} (k_1/k_2)^{k_2/(k_2-k_1)} \quad (221)$$

### Protisměrné reakce

Schéma:  $A \rightleftharpoons B$   $[k_+, k_-]$ ;

v rovnováze  $K_c = k_+/k_- = c_{R,eq}/c_{A,eq}$

$$\ln \frac{K_c c_A - c_R}{K_c c_{A0} - c_{R0}} = -\frac{K_c + 1}{K_c} t \quad (222)$$

## 8.2 Elementární reakce

Většina reakcí probíhá vícestupňově (řadou elementárních reakcí). Ty jsou bimolekulární, monomolekulární reakce za speciálních podmínek; molekularita = 1, 2, 3. Většina reakcí má složitý mechanismus; zjednodušení dáno určením tzv. rychlost určujícího kroku (aproximací ustáleného stavu).

### 8.2.1 Rychlost určující krok, aproximace ustáleného stavu

Z rovnic pro následné reakce plyne pro látku C

$$c_C = c_{A0} \left[ 1 + \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{(k_2 - k_1)} e^{-k_1 t} \right] \quad (223)$$

Je-li  $k_2 \gg k_1$  pak

$$c_C = c_{A0} [1 - e^{-k_1 t}] \quad (224)$$

Je-li naopak  $k_1 \gg k_2$  platí podobný výsledek s konstantou  $k_2$ . Rychlost určující krok je krok s nejnižší rychlostní konstantou.

Aproximace ustáleného stavu předpokládá, že meziprodukty mají nízkou a stálou koncentraci, takže  $(dc_B/dt) = 0$ . Z podmínky, že reakční rychlost meziprojektu B je dána  $r_B = k_1 c_A - k_2 c_B$  plyne  $c_B = (k_1/k_2) c_A$ . Protože  $(dc_C/dt) = k_2 c_B$  platí

$$(dc_C/dt) = k_1 c_A \quad (225)$$

V případě dvou reaktantů, reagujících na meziprojekt a pak na produkt  $A + B \rightleftharpoons C \rightarrow P$   $[k_{1+}, k_{1-}, k_2]$  se zjednodušeně určí z podmínky

$$(dc_C/dt) = 0 = k_{1+} c_A c_B - k_{1-} c_C - k_2 c_C$$

Pak

$$r_P = (dc_P/dt) = k_2 K_c c_A c_B \quad (226)$$

### 8.2.2 Monomolekulární reakce, enzymolýza

Monomolekulárními reakcemi jsou např. isomerizace  $A \rightarrow P$ ; jejich průběh vysvětluje Lindemannův- Hinshelwoodův mechanismus, kdy srážkou dvou molekul A vznikne aktivovaná molekula  $A^*$ , která vede k produktu P, viz

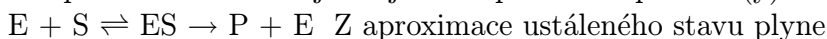


Platí podmínka

$$\begin{aligned} (dA^*/dt) &= k_{1+}c_A^2 - k_{1-}c_{A^*}c_A - k_2c_{A^*} = 0 \\ \frac{dc_P}{dt} &= \frac{k_2k_{1+}c_A^2}{k_2 + k_{1-}c_A} \end{aligned} \quad (227)$$

Je-li  $k_{1-}c_A \gg k_2$  pak průběh je monomolekulární  $(dc_P/dt) = kc_A$ , pro vyšší koncentrace je reakce bimolekulární. [Tento výklad je zjednodušený – v rámci jednoduché srážkové teorie].

Enzymolýza je v biochemii reakce enzymu E se substrátem S za vzniku komplexu ES s následujícím jeho rozpadem na produkt(y) a enzym,



$$c_{ES} = k_{1+}/(k_{1-} + k_2)c_Ec_S$$

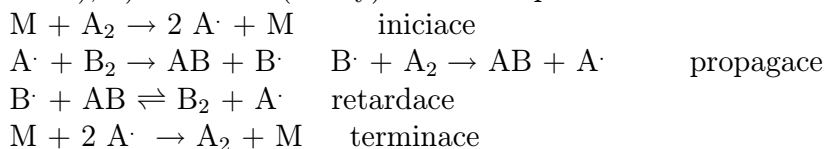
Protože substrát je v přebytku,  $c_S \approx c_{S0}$  a pro enzym platí bilance  $c_E + c_{ES} = c_{E0}$  je

$$\begin{aligned} c_{ES} &= \frac{k_{1+}c_{E0}c_S}{k_{1-} + k_2 + k_{1+}c_S} \\ (dc_P/dt) &= kc_{E0} \quad \text{kde} \quad k = k_2c_S/(k_M + c_s) \end{aligned} \quad (228)$$

a  $k_M$  je Michaelisova konstanta (Michaelisův-Mentenové mechanismus).

### 8.2.3 Řetězové reakce

Tyto reakce probíhají v řadě kroků: a) iniciační krok – produkuje se nositel řetězce b) propagační krok(y) – nositel se recykluje c) ukončovací krok (terminace); d) retardace (někdy) –nevzniká produkt. Příklad:



(M - kov, záření, katalyzátor ap.) Vztah pro rychlost  $(dc_{AB}/dt)$  plyne z podmínek

$$(dc_A/dt) = (dc_B/dt) = 0 \quad (229)$$

### 8.3 Konstanta reakční rychlosti. Závislost na teplotě

Konstanta reakční rychlosti  $k$  zachycuje vliv teploty, struktury molekul a další vlivy (mimo závislosti na koncentracích) na rychlost reakce. Vliv teploty vyjadřuje empirická Arrheniova rovnice

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (230)$$

kde  $E_a$  je aktivační energie a  $A$  - frekvenční (předexponenciální) faktor. [Pro řadu reakcí se vzrůstem  $T$  o 10 K vzroste  $k$  2,5 krát].

#### 8.3.1 Srážková teorie

Aby dvě molekuly (v plynné fázi) zreagovaly, musí se a) srazit b) srážka musí být účinná - energie po srážce musí být větší než  $E_{min}$ .

Je-li průměr koule, odpovídající objemu molekuly  $d$ , je počet srážek za jednotku doby ( $\tau = 1s$ )  $Z_{AB}$

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 c_A c_B v \quad (231)$$

$$v = (8kT/\pi\mu)^{1/2} \quad (232)$$

(kde  $v$  je rychlost a  $\mu$  - redukovaná hmotnost). Celkem

$$k = \frac{1}{4}(d_A + d_B)^2 (8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B})^{1/2} e^{-E_{min}/kT} \quad (233)$$

#### 8.3.2 Teorie aktivovaného komplexu

Teorie (absolutní reakční rychlosti) je založená na výsledcích statistické termodynamiky, která dovoluje přímé určení rovnovážné konstanty pro molekuly výchozích látek i komplexy. Za vhodných podmínek se komplex rozpadá v jedné vibraci s konstantní rychlostí. Teorie skýtá poměrně dobrou předpověď rychlostní konstanty  $k$  řady reakcí.

#### 8.3.3 Katalýza

Katalýza dovoluje zvýšit reakční rychlost celkové reakce tak, že místo kinetiky s aktivační energií  $E_a$  probíhá mechanismus s více kroky, z nichž každý má aktivační energii menší než  $E_a$ . Katalýza je heterogenní (katalyzátor je v

pevné fázi), homogenní (tekutý) a heterogenizovaná homogenní (homogenní katalyzátor na nosiči). Pevnými katalyzátory jsou kovy a oxidy, obvykle nanesené na pevném porézním nosiči. Katalytické působení dáno elektrostatickou nebo acidobasickou povahou či geometrickou strukturou povrchu. Katalytický pochod má kroky: a) vnější difuze b) vnitřní difuze dovnitř katalyzátoru c) adsorpce, povrchová reakce a desorpce d) vnitřní difuze k povrchu e) vnější difuze do proudu reakční směsi. Difusní pochody jsou popsány Fickovými zákony, adsorpce a desorpce Lagmuírovou izotermou

$$\theta = \frac{c_A}{M} = \frac{K P_a}{1 + K P_a} \quad \text{resp.} \quad c_a = \frac{K P_a M}{1 + K P_a} \quad (234)$$

kde  $\theta$  je zlomek obsazení povrchu o  $M$  aktivních místech  $c_a, P_a$  koncentrace a parciální tlak a  $K$  rovnovážná konstanta. Přesnější popis adsorpce skýtá rovnice BET.

## 9 Příklady

### Příklad 1-1.

Určete druhý viriální koeficient methanu při 190 K z  $B = b_0\{1 - k(\exp[\epsilon/k_B T] - 1)\}$  jsou-li parametry  $b_0 = 47,64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $k = 3,096$ ,  $\epsilon/k_B = 142,5 \text{ K}$ .

Řešení:

$$B = 47,64[1 - 3,096(e^{142,5/T} - 1)] = -117,11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

### Příklad 1-2.

Určete Boyleovu teplotu  $T_B$   $\text{CH}_4$  z předchozí rovnice a parametrů.

Řešení:

$$B = 0 = [1 - k(e^{\epsilon/k_B T} - 1)]; \quad T_B = \epsilon/k_B \ln(1 + 1/k)$$
$$(T_B)_{\text{CH}_4} = \frac{142,5}{\ln(1 + 1/3,096)} = 509,1 \text{ K}$$

### Příklad 1-3.

Z konstant van der Waalovy rovnice vypočtete druhý viriální koeficient methanu při 190 K z konstant van der Waalovy rovnice.

Řešení: Konstanty dané rovnice pro  $\text{CH}_4$  jsou  $a = 0,23026 \text{ dm}^6 \text{ MPa mol}^{-1}$  a  $b = 0,043067 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

$$B = b - a/RT = 0,043067 \cdot 10^3 - 0,23026/8,31433/190 = -1,0269 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol} = -102,69 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

**Příklad 1-4.**

Methan je při teplotě  $T = 250 \text{ K}$  v zásobníku o objemu  $0,4 \text{ dm}^3$ ; určete tlak směsi.

Řešení: Redukovaná teplota pak je  $T_r = T/T_c = 250/190,5 = 1,312$ ,  $P_c = 4,598 \text{ MPa}$ . Platí

$$\frac{P}{Z(T_r, P_r)} = \frac{RT}{V} = 5,12 \text{ MPa}$$

Pro  $P = 4 \text{ MPa}$  je  $P_r = 0,870$  a z generalizovaného diagramu  $Z = 0,88$  a  $P/Z = 4,54$ ; pro  $P = 5 \text{ MPa}$ ,  $P_r = 1,304$ ,  $P/Z = 5,81$ . Extrapolací plyne  $P = 4,45 \text{ MPa}$ .

**Příklad 2-1.** Vypočtete standardní reakční entalpii reakce  $4\text{FeS}_2(g) + 11\text{O}_2(g) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(g) + 8\text{SO}_2(g)$  při 298,15 K. Standardní slučovací entalpie při 298,15 K jsou  $\Delta_f H^\ominus$  pro  $\text{FeS}_2(g)$   $-177,90$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(g)$   $-822,14$  a pro  $\text{SO}_2(g)$   $-296,89 \text{ kJ/mol}$ .

Řešení: Po dosazení plyne  $\Delta_r H^\ominus = -3307,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Příklad 2-2.** Jaká je maximální účinnost turbíny, do které vstupuje pára při teplotě 350 C a odchází při 80 C.

Řešení: Maximální účinnost tepelného stroje je dána poměrem vykonané práce a dodaného tepla. Platí  $\eta = (T_2 - T_1)/T_2$ , tj.  $\eta = 0,433$ .

**Příklad 2-3.** Určete změnu molární Gibbsovy energie při 350 K provázející změnu tlaku ze 100 na 200 kPa v případě ideálního plynu.

Řešení: Platí  $\Delta G_m = \int_a^b V_m dP$ . V případě ideálního plynu je tato změna  $\Delta G_m = RT \ln(P_2/P_1) = 2,017$  kJ/mol.

**Příklad 2-4.** Určete Jouleův-Thompsonův koeficient  $\mu_{CH_4}$  při teplotě 280 K, jsou-li van der Waalsovy konstanty  $a = 0,23026$  dm<sup>6</sup> MPa mol<sup>-2</sup>,  $b = 0,043067$  dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

Řešení: Platí  $\mu = -(1/C_p)[b - (2a/RT)]$ . Pro molární tepelnou kapacitu použijeme hodnotu pro ideální plyn, t.j. 4 R; pak je  $\mu = 1,547 \cdot 10^{-4}$  K/Pa t.j. 0,155 K/kPa.

**Příklad 3-1.** Určete příspěvky translačního pohybu k entropii, vnitřní energii, molární tepelné kapacitě a Gibbsově energii fluoru ( $M = 37,996$ ) při  $T = 298,15$  K a tlaku 101,325 kPa.

Řešení: Příspěvek translace k molárním tepelným kapacitám je  $C_V = (3/2)R$ ;  $C_P = (5/2)R$ ;  $U_{tr} = (3/2)RT$ ;  $H_{tr} = (5/2)RT$ . Pro Gibbsovu energii lze nalézt  $G_{tr}/RT = [\ln N - 1,5 \ln(2\pi k/N_A h^2)] - 1,5 \ln M - 2,5 \ln T - \ln(R/P) = -16,105 + 4,905 - 14,244 + 9,408 = -16,04$ . Pro entropii pak lze obdržet  $S_{tr}/R = H_{tr}/RT - G_{tr}/RT = 2,5 + 16,04 = 18,54$

**Příklad 3-2.** Je-li moment setrvačnosti fluorovodíku  $I = 1,34 \cdot 10^{-47}$  kg m<sup>2</sup>, jaký je příspěvek rotačního pohybu k termodynamickým funkcím?

Řešení: Příspěvek rotace k molárním tepelným kapacitám je  $C_V = C_P = (2/2)R$ ;  $U_{tr} = H_{rot} = RT$ ;  $G_{rot}/RT = -[\ln(8\pi^2 k/h^2)] - \ln I - \ln T + \ln \sigma = -104,525 + 107,93 - 5,697 + 0 = -2,29$ .  $S_{rot}/R = H_{rot}/RT - G_{rot}/RT = 1,00 + 2,29 = 3,29$ .

**Příklad 3-3.** Je-li vlnčet dvouatomové molekuly  $\tilde{\nu} = 368$  cm<sup>-1</sup>, jaký je při 300 K vibrační příspěvek ke Gibbsově a vnitřní energii?

Řešení: Platí  $(G_{vib}/RT) = \ln(1 - \exp[-x])$ , kde  $x = hc\tilde{\nu}/kT$ . Po dosazení je  $x = 1,765$  a  $G_{vib}/RT = -0,187$ . Podobně  $U_{vib}/RT = 0,365$ .

**Příklad 3-4.** Má-li binární směs ideálních plynů složení  $y_1 = 0,43$  a  $y_2 = 0,57$ , jaká je změna Gibbsovy energie a entropie.

Řešení:  $\Delta_{mix}G/RT = \sum y_i \ln y_i$ ;  $\Delta_{mix}G/RT = -0,683$  a  $\Delta_{mix}S/R = 0,683$ .

**Příklad 4-1.** Určete změnu chemického potenciálu,  $\Delta\mu$ , provázející změnu tlaku z 2 kPa na 200 kPa při teplotě 250 K jestliže se tlak řídí van der Waalsovou rovnicí s konstantami  $a = 0,2304$  dm<sup>6</sup>MPa/mol<sup>2</sup> a  $b = 0,04307$  dm<sup>3</sup>



mol<sup>-1</sup>.

Řešení: Platí

$$\mu_2 - \mu_1 = \int V_m dP$$

Vztah lze upravit do tvaru  $\Delta\mu = (PV_m)_2 - (PV_m)_1 - \int_{(1)}^{(2)} PdV_m$ . Ze stavové rovnice je  $V_1=1.039$  a  $V_2= 0.01032$  m<sup>3</sup>;  $\Delta PV_m = -14$  J/K mol. Integrál vede na výraz  $RT \ln[(V_{m,2} - b)/(V_{m,1} - b)] + a(1/V_{m,2} - 1/V_{m,1})$ . Po dosazení plyne pro tento druhý člen 9594 J/mol; celkem  $\Delta\mu = 9,58$  kJ/mol.

**Příklad 4-2.** Určete fugacitní koeficient  $\nu^g$  xenonu při 100 C a tlaku 1 MPa; druhý viriální koeficient je  $B = -81,7$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

Řešení: Pro fugacitní koeficient platí  $\ln \nu^g = BP/RT$ . Po dosazení je  $\ln \nu^g = -0,0263$ , takže  $\nu^g = 0,974$ .

**Příklad 4-3.** Tlak nasycených par perfluoro-2,3-dimethylbutanu při 5,01 C činí 10,347 kPa a při 50,15 C 72,808 kPa. Určete normální bod varu (bod varu při 101,325 kPa).

Řešení: Nejprve určíme konstanty Calingaert-Davisovy rovnice: Z rovnic  $\log 10,347 = A - B/(230 + 5,01)$  a  $\log 72,808 = A - B/(230 + 50,15)$  jsou  $A=6,2740$ ,  $B=1235,96$ . n.b.v. = 59,57 C.

**Příklad 4-4.** 3-methylpentan má při 15,29 C tlak nasycených par 16,62 kPa a při 50,60 C tlak 66,74 kPa. Jaké je výparné teplo při 30 C.

Řešení: Z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice  $\ln(P_2^0/P_1^0) = (\Delta_{vap}H/R)(1/T_1 - 1/T_2)$ . Po dosazení je  $\Delta_{vap}H = 20197$  J/mol = 20,197 kJ/mol.

**Příklad 4-5.** Jaká je fugacita kapalného propanu při 40 C (kdy tlak nasycených par je  $P^o = 1368$  kPa). Kritické veličiny jsou  $T_c = 369,85$  K a  $P_c = 4247,7$  kPa.

Řešení: Při fázové rovnováze je fugacita kapaliny rovna fugacitě plynu za daných  $[T, P^o]$ . Fugacitu plynu určíme z generalizovaného diagramu pro fugacitní koeficient. K tomu účelu určíme redukované proměnné  $T_r = 0,8467$ ,  $P_r = 0,322$ . Z diagramu lze nalézt  $\nu^g = 0,82$  a následně  $f^g = 1121,7$  kPa. Pak rovněž  $f^l = 1121,7$  kPa.

**Příklad 5-1.** Konstanty Calingaert-Davisovy rovnice benzenu (složka 1) a perfluorobenzenu(2) jsou (1) A = 6,19280 B = 1297,8

(2) A = 6,39360, B = 1385,4. Za předpokladu ideálního roztoku určete složení parní fáze a celkový tlak za teploty  $t = 50^\circ\text{C}$ , je-li molární zlomek  $x_1 = 0,40$ .

Řešení: Při teplotě 50°C jsou tlaky nasycených par  $P_1^o = 36,12$  kPa a  $P_2^o = 28,00$  kPa. Celkový tlak je  $P = 0,40 \cdot 36,12 + 0,60 \cdot 28,00 = 31,25$  kPa. Z Raoultova a Daltonova zákona  $y_1P = x_1P_1^o$ ; odtud  $y_1 = 0,462$ .

**Příklad 5-2.** Pro stejný systém jako v Př. 1. určete tlak nasycených par obou látek při  $t = 60\text{C}$  a složení kapalně fáze ( $x_1$ ), je-li složení parní fáze  $y_1 = 0,55$ .

Řešení: Z C-D rovnic při  $60\text{C}$  je  $P_1^0 = 52,19\text{ kPa}$  a  $P_2^0 = 41,01\text{ kPa}$ . Pro celkový tlak  $P$  platí:  $P = P_1^0 P_2^0 / [P_1^0 - y_1(P_1^0 - P_2^0)]$  Pak  $P = 46,49\text{ kPa}$ ; složení odpovídající kapalně fáze je  $x_1 = 0,49$ .

**Příklad 5-3.** Jestliže k  $350\text{ g}$  benzenu, jehož kryoskopická konstanta je  $K_k = 5,533$  bylo přidáno  $0,45\text{ g}$  neznámé látky, klesla teplota bodu tání z  $5,100$  na  $5,011\text{ }^\circ\text{C}$ . Určete molární hmotnost látky.

Řešení: Po dosazení do vztahu  $M_2 = K_k w_2 1000 / (w_1 \Delta T)$  kde  $w_i$  je navážka rozpouštědla nebo neznámé látky plyne  $M_2 = 79,93$ .

**Příklad 6-1.** Určete reakční změnu Gibbsovy energie reakce  $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO(g)}$  a rovnovážnou konstantu při  $800\text{ C}$ . Hodnoty  $\Delta_f G^\ominus$  pro oxid uhelnatý a vodu jsou  $-137,17$  a  $-228,57\text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_r H_{298}^\ominus = 131,29\text{ kJ/mol}$  Průměrné hodnoty  $C_P$  pro  $\text{C(s)}$ ,  $\text{CO(g)}$ ,  $\text{H}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  jsou  $8,527$ ,  $29,14$ ,  $28,824$  a  $33,58\text{ J/K mol}$ .

Řešení: Reakční změna Gibbsovy energie je

$\Delta_r G^\ominus = -137,17 + 0 - 0 + 228,57 = 91,40\text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta C_P = 15,857\text{ J/K mol}$ . Platí  $(\Delta G^\ominus/T) = (\Delta G^\ominus/T)_{298} + (\Delta H_{298}^\ominus - \Delta C_P 298)(1/T - 1/298) - \Delta C_P \ln(T/298) = 306,5 - 126562,0,002422 - 20,3 = -20,33\text{ J/K mol}$ .  $\ln K_a = -\Delta G^\ominus/RT$ ;  $K_a = 11,5$ .

**Příklad 6-2.** Určete reakční změnu Gibbsovy energie stejné reakce za stejných podmínek, mají-li entropie při  $298,15\text{ K}$  pro  $\text{C(s)}$ ,  $\text{CO(g)}$ ,  $\text{H}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  hodnoty  $5,74$ ,  $197,67$ ,  $130,68$  a  $188,83\text{ J/K mol}$ . Z výsledků předchozího příkladu je  $\Delta_r H_{800}^\ominus = 143549,2\text{ J/K mol}$ ,  $\Delta S_{800} = 133,78 + 15,857 \ln(T/298,15) = 154,088\text{ J/K mol}$ . Odtud  $\ln K_a = 2,44$ ,  $K_a = 11,5$ .

**Příklad 6-3.** Rovnovážná konstanta oxidace  $\text{SO}_2$ , popsaná rovnicí

$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$  má pro  $T = 900\text{ K}$  hodnotu  $4,90$ . Určete rovnovážné složení při tlaku a)  $100$  b)  $500\text{ kPa}$ .

Řešení: Za nízkých tlaků platí

$$K = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{\alpha^2(3 - \alpha)}{(1 - \alpha)^3 P_r} = 4,90$$

Při tlaku  $100\text{ kPa}$  je  $P_r = 1$  a  $\alpha = 0,498$ . Tomu odpovídá složení:  $\text{SO}_2$   $40,13\%$ ,  $\text{O}_2$   $20,06\%$  a  $\text{SO}_3$   $39,81\%$  molárních. V druhém případě je  $P_r = 5$ ,  $\alpha = 0,655$  a složení  $\text{SO}_2$   $29,42\%$ ,  $\text{O}_2$   $14,71\%$  a  $\text{SO}_3$   $55,86\%$  molárních. (Pozn. Poměr fugacitních koeficientů  $K_\nu$ , odpovídající daným podmínkám je s dobrou přesností roven jedné).

mol<sup>-1</sup>.

**Příklad 7-1.**

Rozpustíme-li 0,001 mol Ca-3(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> v 0,5 kg vody, jaká je molalita jednotlivých iontů. Jaká je iontová síla roztoku?

Řešení: Počáteční koncentrace nedisociované soli je  $m_s = 0,002$  mol/kg. Molalita  $m_{Ca^{2+}} = 0,006$ ,  $m_{PO_4^{3-}} = 0,004$  mol/kg. Iontovou sílu lze psát jako  $I = \frac{1}{2}m[b(\nu^+)^2 + k(\nu^-)^2]$ , takže  $I = 15m = 0,03$ .

**Příklad 7-2.**

Jaké pH má roztok CH<sub>3</sub>COONa o  $m_s = 0,003$  mol/kg, je-li disociační konstanta kyseliny octové při 298,15 K  $K_a = 1,753 \cdot 10^{-5}$ ?

Řešení: Nejprve určíme poměr  $C = K_w/(K_a m_s) = 1,90 \cdot 10^{-7}$ . Řešením kvadratické rovnice  $\alpha^2 + C\alpha - C = 0$  plyne  $\alpha \cdot m_s = 1,305 \cdot 10^{-6} = m_{OH^-}$ . Odtud pH = 8,12. Stejný výsledek, pH = 8,12, plyne i ze zjednodušeného vztahu  $m_{OH^-} = \sqrt{(K_w \cdot m_s / K_a)}$ .

**Příklad 7-3.**

Vypočítejte rovnovážné napětí nezatíženého článku tvořeného zinkovou a argentochloridovou elektrodou v roztoku ZnCl<sub>2</sub> o molalitě  $m_s = 0,002$  mol/kg.

Řešení: V Nernstově rovnici je  $E = E^\ominus - (RT/2F) \cdot \ln(a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^2)$  kde  $E_{AgCl/Ag+Cl^-}^\ominus = 0,2222$  V a  $E_{Zn^{2+}/Zn}^\ominus = -0,7628$  V. Po zanedbání korekce na aktivitní koeficienty je  $E = 1,2072 - 0,01285 \ln(3,2 \cdot 10^{-8}) = 1,429$  V.

**Příklad 8-1.**

Jestliže koncentrace látky A je  $c_A = 0.1$  mol/kg, rychlostní konstanta je  $k_A = 0,02$  mol/dm<sup>3</sup> sec a stechiometrický koeficient  $\nu = 1$ , za jak dlouhou dobu poklesne koncentrace na  $c_A = 0,05$  m, jde-li o reakci nultého či prvního řádu?

Řešení: V případě nultého řádu je  $t_{1/2} = c_{A0}/(2k_A) = 0,1/0,04 = 2,5$  sec, v druhém případě  $t_{1/2} = \ln 2/k_A = 34,66$  sec.

**Příklad 8-2.**

Je-li při 20 C rychlostní konstanta  $k_A = 0,025$  sec<sup>-1</sup> a při 30 C 0,050, jaká je aktivační energie  $E_a$ ?

Řešení: Platí  $\ln k_A = \ln A - E_a/RT$ . Po dosazení je  $\ln 2 = (E_a/R)(1/293,15 - 1/303,15) = 6 160$ ;  $E_a = 51,215$  kJ/mol.

**Příklad 8-3.**

Pro reakci A(g) + 2 B(g) → C(g) je při 605 K rychlostní konstanta  $k_A = 0,4$  dm<sup>6</sup>mol<sup>-2</sup>min<sup>-1</sup>. Je-li  $c_{A0} 1,5$  M a  $c_{B0} = 4$  M, určete reakční rychlost, je-li stupeň přeměny vzhledem k A 0,75?

Řešení:  $r_A = dc_A/dt = k_A c_A c_B^2 = - 0,4 \cdot 1,5(1-0,75)(4-3 \cdot 0,75)^2 = - 0,4594$  M min<sup>-1</sup>.