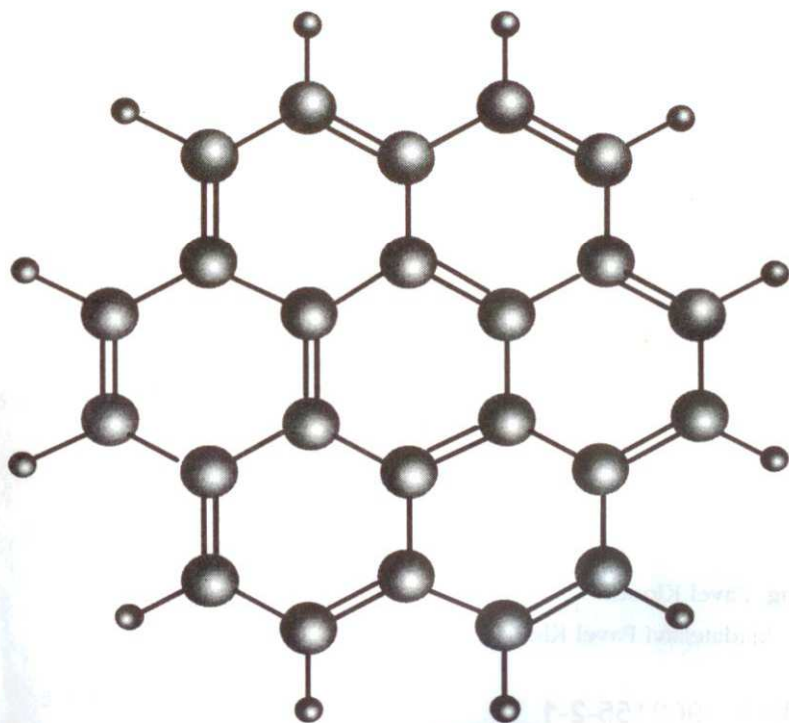


FYZIKÁLNÍ CHEMIE



PAVEL KLOUDA

Učebnice pro odborné školy chemického zaměření určená k výuce chemie. Text zahrnuje řadu řešených příkladů a cvičení.

© Ing. Pavel Klouda
© Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava

ISBN 80-902155-2-1

Obsah

1 Fyzikální chemie	6
2 Skupenské stavy látek	7
2.1 Úvod	7
Interakce mezi částicemi	7
2.2 Plynné skupenství	8
Ideální plyn	8
Reálný plyn	14
2.3 Kapaliny	20
Pára nad kapalinou	20
Tlak nasycených par nad kapalinou	21
Viskozita kapaliny	22
Povrchové napětí	25
2.4 Tuhé látky	29
Krystalické tuhé látky	29
Amorfni látky	33
2.5 Disperzní soustavy	34
Rozdělení disperzních soustav	34
Příklady disperzních soustav	35
Fyzikální vlastnosti disperzních soustav	37
3 Základy termodynamiky	40
3.1 Termodynamické soustavy	40
3.2 První věta termodynamická	43
Izotermický děj	45
Izochorický děj	48
Izobarický děj	48
Tepelné kapacity	49
Adiabatický děj	51
3.3 Druhá věta termodynamická	54
Formulace druhé věty termodynamické	54
Směr samovolných dějů	57
Spojení první a druhé věty termodynamické	61
3.4 Třetí věta termodynamická	63

3.5 Termochemie	65
4 Chemická kinetika	71
4.1 Reakční rychlost	71
4.2 Reakce podle reakčního mechanismu	74
Izolované reakce	74
Složitě (simultánní) reakce	75
4.3 Katalýza	77
5 Chemické rovnováhy	79
5.1 Kinetický pohled na chemickou rovnováhu	79
Le Chatelierův princip	79
5.2 Termodynamický pohled na chemickou rovnováhu	80
Výrazy pro rovnovážné konstanty	82
Vzájemné přepočty rovnovážných konstant	84
Závislost rovnovážné konstanty na teplotě	85
Výpočet rovnovážné konstanty	86
6 Fázové rovnováhy	90
6.1 Gibbsův zákon fází	90
6.2 Jednosložkové soustavy	91
6.3 Dvousložkové soustavy	94
Soustava kapalina - plyn	94
Dvě neomezeně mísitelné kapaliny	96
Omezeně mísitelné kapaliny	100
Nemísitelné kapaliny	102
Složitější chování soustav	103
Roztoky tuhých látek	105
Kondenzované soustavy	111
6.4 Třísložkové soustavy	114
6.5 Adsorpce	116
7 Elektrochemie	120
7.1 Rovnováhy v roztocích elektrolytů	120
Aktivita iontů	120
Silné elektrolyty	121
Protolytické reakce	124

Disociace v roztocích kyselin	126
Disociace v roztocích zásad	129
Disociace v roztocích solí, hydrolyza	131
Tlumivé roztoky, pufrы	133
7.2 Vodivost elektrolytů	136
7.3 Elektrodové rovnováhy	138
Elektrody prvního druhu	142
Elektrody druhého druhu	143
Elektrody oxidačně-redukční (redoxní)	144
Elektrody iontově - selektivní	144
7.4 Soustavy za průchodu elektrického proudu	147
Elektrolýza	147
Polarizace elektrod, polarografie	148
7.5 Koroze	150
Ochrana proti korozi	151
7.6 Palivové a sekundární články	151
Palivové články	151
Olověný akumulátor	152
8 Elektrické, magnetické a optické vlastnosti molekul	153
8.1 Molekuly ve vnějších polích bez výměny energie	153
Dipólový moment	153
Molekuly v elektrickém poli	154
Molekuly v elektromagnetickém poli	158
8.2 Částice v elektromagnetickém poli za výměny energie	161
Elektromagnetické záření	161
Absorpce záření	162
Rotace molekuly	163
Vibrace molekuly	164
Excitace elektronů	165
9 Důležité konstanty	169
10 Výsledky	173
Rejstřík	176

1 Fyzikální chemie

Fyzikální chemie se zabývá ději a stavy, které svou povahou patří současně do chemie i fyziky; je to hraniční věda mezi těmito obory. Fyzikální chemii můžeme chápat jako nauku o vzájemném vztahu mezi strukturou molekul, vlastnostmi chemických sloučenin a chemickými reakcemi na straně jedné a fyzikálními vlastnostmi, fyzikálními podmínkami a fyzikálními jevy doprovázejícími chemické děje na straně druhé. Uvedme několik příkladů:

- Rozpouštění HCl ve vodě (studuje se elektrolytická disociace, síla kyseliny, rozpouštěcí teplo, vznik hydratačních obalů, elektrická vodivost roztoku atd.).
- Reakce vodíku s dusíkem (studuje se uskutečnitelnost a podmínky reakce, katalýza, rychlost a mechanismus reakce, dosažení rovnovážného stavu a jeho posouvání, tepelné zabarvení reakce atd.).

Ke studiu fyzikální chemie jsou možné dva přístupy:

- **Syntetický** - začíná se studiem struktury a chování látky ve formě nejmenších známých částic a postupně se přechází od elektronů přes atomy a molekuly ke skupenským stavům a chemickým reakcím.
- **Analytický** - vychází se z hmoty ve formě chemických látek, jaké známe i v laboratoři, a postupně se propracovává zpět k nejmenším součástem látky v tom pořadí, které vyhovuje vysvětlení experimentálních výsledků. Tato cesta lépe sleduje historický vývoj.

Prvořadým úkolem a zájmem fyzikální chemie jsou otázky

- **polohy chemické rovnováhy** (ústřední problém termodynamiky),
- **rychlosti chemických reakcí** (chemická kinetika).

Tyto problémy jsou záležitostí vzájemných interakcí molekul, a proto je významnou součástí fyzikální chemie studium struktury látek a molekul. Z tohoto důvodu a z důvodů srozumitelnosti a návaznosti teoretického výkladu se budeme věnovat jednotlivým kapitolám v tomto pořadí:

- Skupenské stavy látek
- Základy termodynamiky
- Chemická kinetika
- Chemické rovnováhy
- Fázové rovnováhy
- Elektrochemie
- Elektrické, magnetické a optické vlastnosti molekul

2 Skupenské stavy látek

2.1 Úvod

V této kapitole se budeme zabývat problematikou jednotlivých skupenství, zejména souvislostmi mezi strukturou a složením látky a skupenským stavem, v jakém se látka nachází. Budeme studovat vliv vnějších podmínek na skupenství látek a některé fyzikální vlastnosti charakteristické pro látky v určitém skupenském stavu.

Skupenství, v jakém se za dané teploty a tlaku látka nachází, určuje

- síla vzájemných interakcí mezi jejími strukturálními částicemi,
- energie tepelného pohybu částic.

Interakce mezi částicemi

Částice látky na sebe vzájemně silově působí. Hovoříme o interakcích mezi částicemi. Tyto interakce mají chemickou nebo fyzikální povahu. Proto rozlišujeme

- chemické vazby,
- mezimolekulové interakce - van der Waalsovy síly
 - přitažlivé (atrakční),
 - odpudivé (repulzní).

Přitažlivé interakce

- **Dipól - dipól**

Polární molekuly mají stálý dipólový moment (dipólový moment je součin velikosti náboje a vzdálenosti nábojů). U víceatomových molekul je výsledný dipólový moment vektorovým součtem dipólových momentů vazeb. Opačně nabitě konce dipólů se přitahují elektrostatickými přitažlivými silami.

- **Vodíková vazba**

Vazba mezi vodíkem a silně elektronegativním prvkem (F, N, O) je silně polární. Vzniká nejen dipól, ale k dipólu se přiřazuje částečná vazebná interakce, kdy nevázané elektrony z elektronegativního atomu druhé molekuly zčásti pronikají do uvolněného orbitalu vodíku.



Obr.1 Vznik vodíkové vazby

- **Dipól - indukovaný dipól**

Dostane-li se nepolární molekula do blízkosti stálého (permanentního) dipólu, elektrické pole permanentního dipólu ovlivní původně symetrické rozložení vazebných elektronů nepolární molekuly, která se stane dipólem s určitým dipólovým momentem (indukovaný dipól). Míra schopnosti vytvářet indukovaný dipól se nazývá polarizovatelnost.

- **Disperzní síly (Londonovy síly)**

Londonovy disperzní síly jsou jediné přitažlivé síly mezi nepolárními molekulami. Elektrony nejsou v klidu a krátkodobě mohou místně převážít. Vznikají dočasné dipóly, které se rychle mění. Oscilace dočasných dipólů synchronizují blízké molekuly tak, aby se vzájemně přitahovaly svými opačně nabitými konci. Z dlouhodobého hlediska dipóly neexistují. Působí mezi molekulami S_8 , Ar, Kr atd.

2.2 Plynné skupenství

Ideální plyn

Plynné skupenství lze charakterizovat podle stálosti objemu a tvaru tak, že nezachovává ani stálý tvar, ani stálý objem. Molekuly nebo atomy plynů se pohybují velkou rychlostí a narážejí na sebe. Prudkost nárazů nedovolí uplatnění přitažlivých sil natolik, aby k sobě molekuly připoutaly. Nárazy molekul na povrch těles způsobují tlak plynu. Problematiku pohybu a nárazů molekul řeší kinetická teorie plynu.

Porovnáme-li chování jednotlivých plynů, zjistíme, že jsou si dosti podobné. Proto, při jistých zjednodušeních, můžeme vytvořit společný model, jemuž se reálné plyny mohou více nebo méně podobat. Je to **model ideálního plynu**:

- Molekuly jsou **dokonalé pružné kuličky zanedbatelné velikosti** (proto je lze stlačit na nulový objem).
- Molekuly na sebe nepůsobí **žádnými silami** (je-li více různých ideálních plynů ve směsi vedle sebe, chová se každý tak, jako by byl ve směsi sám).

Ideálněji se chovají ty reálné plyny, jejichž molekuly nejsou příliš velké (například vodík, helium) a ty, mezi nimiž jsou malé mezimolekulové interakce (to je zejména u nepolárních molekul). Přiblížení ideálnímu chování dosáhneme změnou podmínek, ve kterých se reálný plyn nachází:

- Jsou-li molekuly dále od sebe, uplatní se, vzhledem k vzájemným vzdálenostem, méně jejich velikost. Zmenšuje se jejich vzájemné působení. Tato situace nastává při dostatečném **snížení tlaku**.
- Pohybují-li se molekuly kolem sebe vyššími rychlostmi, je bráněno výraznějším uplatnění mezimolekulových přitažlivých sil. Toho lze dosáhnout dostatečným **zvýšením teploty**.

Zavedení modelu ideálního plynu dovoluje odvození jednoduchých vztahů, které platí mezi veličinami popisujícími jeho stav. Stav plynu určují stavové veličiny⁵: teplota t (termodynamická teplota $T [K] = t [^{\circ}C] + 273,15 K$), tlak p [Pa] a objem V [m³].

Stavová rovnice ideálního plynu

Při změnách stavu ideálního plynu se mění tlak p , teplota T a objem V . Tyto veličiny jsou spolu vázány **stavovou rovnicí ideálního plynu**:

$$\frac{pV}{T} = konst$$

Vypočteme konstantu v rovnici pro látkové množství 1 mol ideálního plynu. Dosadíme hodnoty tlaku, molárního objemu a teploty za normálních podmínek $p = 101325 \text{ Pa}$, $T = 273,15 \text{ K}$ a $V_m = 22,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Vyjde $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Vypočtená konstanta se značí R a nazývá **molární plynová konstanta**.

$$\frac{pV_m}{T} = R \Rightarrow pV_m = RT$$

Celkový objem je součinem látkového množství ideálního plynu a molárního objemu (molární objem je objem 1 molu plynu) $V = nV_m$.

$$pV = nRT \quad \text{nejpoužívanější tvar stavové rovnice ideálního plynu}$$

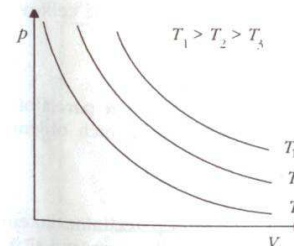
Změříme-li hustotu plynu při dané teplotě a tlaku, lze aplikovat stavovou rovnici ideálního plynu na výpočet molární hmotnosti plynu z jeho hustoty.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{pV}{RT} \Rightarrow M = \frac{mRT}{pV} = \rho \frac{RT}{p}$$

Jednoduché stavové změny

Při dějích s plynem nemusí docházet současně ke změnám všech stavových veličin. Některé z nich můžeme udržovat konstantní. Uvedené děje nazveme **jednoduché stavové změny**.

- **Izotermický děj** $T = konst$



F - nejvíce

Ve stavové rovnici bude součin nRT konstantní, proto

$$pV = konst \quad \text{Boyleův zákon}$$

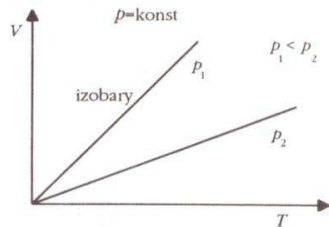
$$(tj. p_1 V_1 = p_2 V_2 = p_3 V_3 = \dots)$$

Nepřímá úměra mezi tlakem a objemem při izotermickém ději lze znázornit graficky izotermami. Zvolíme-li tři konstantní teploty, při kterých budeme sledovat změny p v závislosti na V , dostaneme **tři izotermu**.

Obr.2 Izotermu ideálního plynu

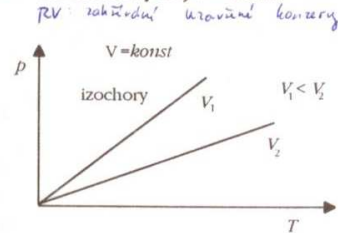
⁵ Podrobněji v kapitole 3.1.

- **Izobarický děj** $p = \text{konst}$



Obr.3 Průběh izobar

- **Izochorický děj** $V = \text{konst}$



Obr.4 Průběh izochor

Směsi ideálních plynů

Ve směsích ideálních plynů působí každý svým dílčím - **parciálním tlakem** p_i . Stejný tlak by vybraný plyn měl, kdyby byl v nádobě sám, protože druhé plyny na něj nemají žádný vliv. Součet parciálních tlaků všech složek se rovná celkovému tlaku směsi plynů. To je formulace **Daltonova zákona**.

$$p = \sum p_i$$

Uvážíme-li, že každá složka i se podílí na celkovém objemu svým parciálním objemem V_i , celkový objem směsi plynů V je roven součtu parciálních objemů složek. To je formulace **Amagatova zákona**.

$$V = \sum V_i$$

Látkový (dříve molární) zlomek ideálního plynu souvisí s jeho parciálním tlakem nebo objemem. Látkový zlomek je definován jako podíl látkového množství složky a látkového množství směsi. Místo látkového množství složky můžeme použít

Převědeme-li ve stavové rovnici na pravou stranu všechny konstantní veličiny a na levou proměnné, dostaneme:

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{p} = \text{konst}$$

$$V/T = \text{konst} \quad (V_1/T_1 = V_2/T_2 = V_3/T_3)$$

Gay-Lussacův zákon

Při stálém tlaku roste s teplotou objem ideálního plynu.

Obdobným postupem jako v předchozím případě dostaneme ze stavové rovnice:

$$p/T = \text{konst} \quad (p_1/T_1 = p_2/T_2 = p_3/T_3)$$

Charlesův zákon

Při stálém objemu roste s teplotou tlak ideálního plynu.

parciální tlak (objem) ideálního plynu a místo látkového množství směsi celkový tlak (objem).

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V}$$

Platnost uvedených vztahů si dokážeme dosazením ze stavové rovnice ideálního plynu. Je uveden důkaz pro výpočet látkového zlomku z parciálního tlaku. Pro parciální objem je důkaz obdobný.

$$x_i = \frac{p_i}{p} = \frac{p_i}{\sum p_i} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{\sum n_i \frac{RT}{V}} = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n}$$

Směsi ideálních plynů se vyskytují v praxi hojně. Typickým příkladem je vzduch. Potřebujeme-li počítat s molární hmotností směsi, je třeba uvažovat její **střední molární hmotnost** \bar{M} , na které se podílejí molární hmotnosti složek svým dílem určeným látkovým zlomkem složky ve směsi.

$$\bar{M} = M_1 x_1 + M_2 x_2 + M_3 x_3 + \dots = \sum M_i x_i$$

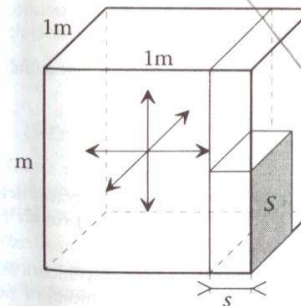
Kinetická teorie ideálního plynu

Kinetická teorie popisuje chování plynu na základě zákonů mechaniky, které vystihují dokonale neuspořádaný pohyb obrovského počtu částic. Pro kvantitativní popis využívá i zákonů matematické pravděpodobnosti.

Odvodíme si **vztah pro výpočet tlaku ideálního plynu**. Model ideálního plynu si ještě více zjednodušíme. Pro zjednodušený model ideálního plynu platí totéž, co pro běžný model, a navíc:

- Všechny molekuly se pohybují **stejnou rychlostí** u .
- Molekuly se pohybují **v šesti hlavních směrech** (ve směru os x , y a z třírozměrného pravouhého souřadného systému).

V jednotce objemu (představme si krychli o straně 1 m) se nachází N molekul (m^{-3}). V daném okamžiku se k jedné stěně krychle pohybuje $1/6$, tj. $N/6$ molekul.



Které z těchto molekul za časový interval Δt narazí na plochu S ? Budou to ty, které na ni z počtu $N/6$ míří, avšak jen ty z nich, které tam stihnou za čas Δt doletět. Vlastně to bude $1/6$ molekul uzavřených v objemu vymezeném plochou S a vzdáleností od stěny s určenou dráhou, kterou molekuly urazí za čas Δt : $s = u \Delta t$

Obr.5 Pohyb molekul ke stěně krychle

- **Počet nárazů** na stěnu o ploše S za časový interval $\Delta\tau$: $\frac{1}{6}NSu\Delta\tau$
Molekula o hmotnosti m , která narazí na stěnu, má **hybnost** mu . Po nárazu se pohybuje opačným směrem a jako dokonale pružná kulička má hybnost $-mu$. Změna její hybnosti $mu - (-mu) = 2mu$. Z fyziky je známo, že **změna hybnosti je rovna impulsu síly ΔI** .
- **Impuls síly** všech molekul, které narazí na stěnu o ploše S za časový interval $\Delta\tau$: $2mu \cdot \frac{1}{6}NSu\Delta\tau = \frac{1}{3}Nmu^2 \cdot S \cdot \Delta\tau$
- **Síla** působící na plochu S : $F = \frac{\Delta I}{\Delta\tau} = \frac{1}{3}Nmu^2 S$
- **Tlak**: $p = \frac{F}{S} = \frac{1}{3}Nmu^2$

Upustíme-li od obou dodatečných zjednodušení pro ideální plyn, platí:

$$p = \frac{1}{3}Nmu^2$$

kde \bar{u}^2 je **střední kvadratická rychlost**, tj. průměr čtverců rychlostí všech molekul.

Jestliže zvážíme, že N je počet molekul v jednotce objemu a m je hmotnost jedné molekuly, musí být součin Nm hmotnost objemové jednotky, čili **hustota**. Tlak proto vyjádříme i pomocí hustoty plynu:

$$p = \frac{1}{3}\rho\bar{u}^2$$

Současným využitím stavové rovnice ideálního plynu dojdeme k výrazu pro výpočet střední kvadratické rychlosti.

$$p = \frac{1}{3} \frac{M}{V_m} \bar{u}^2$$

$$pV_m = \frac{1}{3}M\bar{u}^2 \quad pV_m = RT$$

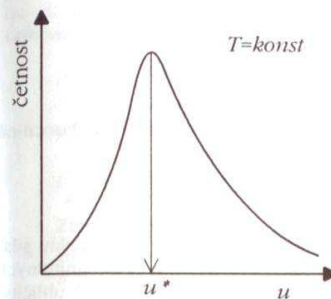
$$\bar{u}^2 = \frac{3RT}{M}$$

- **Vypočítejte odmocninu ze střední kvadratické rychlosti molekul oxidu uhličitého při teplotě 298 K.**

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{44,01 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 407 \text{ ms}^{-1}$$

Molekuly mají rychlost vypočtenou jako odmocnina ze střední kvadratické rychlosti 407 ms^{-1} . Rychlost, která by byla počítána jako střední (průměr rychlostí všech molekul), by vyšla o něco nižší.

Molekuly se pohybují různou rychlostí. Rozdělení molekul podle rychlostí řeší Maxwellův-Boltzmannův zákon. Při určité teplotě se největší počet molekul pohybuje rychlostmi odpovídajícími maximu závislosti (nejpravděpodobnější



rychlost u). Počet molekul pohybujících se vyššími nebo nižšími rychlostmi je menší. Při nižší teplotě je maximum posunuto k nižším rychlostem a vyšší četnosti.

Obr.6 Maxwellův-Boltzmannův rozdělovací zákon

Při výpočtech, ve kterých uvažujeme hmotnost jedné molekuly m místo hmotnosti jednoho molu M , využíváme **Boltzmannovu konstantu k** , kterou můžeme považovat za molární plynovou konstantu přepočtenou na 1 molekulu (a tím již ne za molární konstantu). 1 mol látky obsahuje počet částic daný **Avogadrovou konstantou N_A** .

$$k = \frac{R}{N_A} \quad \text{vztah mezi molární plynovou a Boltzmannovou konstantou}$$

Lze používat například vztahy:

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{N RT}{V N_A} \Rightarrow p = NkT$$

kde N je počet molekul v objemové jednotce, N počet molekul celkem. Pro střední kvadratickou rychlost bude platit:

$$\bar{u}^2 = \frac{3kT}{m}$$

Pro mnohé výpočty je potřebné pracovat se střední kinetickou energií molekul $\bar{\epsilon}$. Například v srážkové teorii chemických reakcí mohou vést k reakci molekul jen jejich dostatečně energické nárazy.

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}m\bar{u}^2 = \frac{1}{2}m \frac{3kT}{m} \Rightarrow \bar{\epsilon} = \frac{3kT}{2}$$

Grabamův zákon → obokanovával vram → zansog → užití $\Delta\tau$.

Příčinou samovolného mísení tekutin je ustavičný pohyb molekul. Jejich vzájemné prolínání se nazývá **difúze**. Pronikání polopropustnou stěnou se nazývá **transfúze**. Unikání plynů malým otvorem je **efúze**.

Efúze umožňuje stanovení molární hmotnosti plynů efuzimetrickou metodou. Plyny s menší molární hmotností unikají otvorem rychleji. Množství plynu, které pronikne otvorem, je úměrné počtu pomyslných nárazů na plochu otvoru. Počet těchto nárazů roste se střední rychlostí molekul \bar{u} . Porovnejme rychlosti efúze dvou plynů 1 a 2 o teplotě T .

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\frac{\bar{u}_1}{\bar{u}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

střední rychlost molekul plynu

Dělení rychlostí v daném poměru molekul

poměr rychlostí efúze plynů 1 a 2

! No (ana).

Grahamův zákon: Rychlost efúze plynu je nepřímo úměrná druhé odmocnině jeho molární hmotnosti.⁶

Reálný plyn

Molekuly reálného plynu mají konečný objem a působí na sebe přitažlivými silami. Za běžných podmínek se chová poměrně ideálně řada těžko zkvalnitelných plynů (vodík, dusík, kyslík apod.). Snadno zkvalnitelné plyny (oxid uhličitý, oxid siřičitý, amoniak atd.) jeví od ideálního chování značné odchylky. Základní odlišnosti reálného plynu od ideálního zavedeme do stavové rovnice ideálního plynu v podobě korekcí a odvodíme stavovou rovnici reálného plynu.

Stavová rovnice reálného plynu

Van der Waalova rovnice popisuje stavové chování reálného plynu. Je jeho stavovou rovnicí:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Byla odvozena ze stavové rovnice ideálního plynu zavedením těchto korekcí:

- Korekce na interakce molekul**

K hodnotě tlaku p se přičítá člen an^2/V^2 , neboť molekuly reálného plynu jsou k sobě tlačeny nejen vnějším tlakem stěn nádoby p , ale navíc mezimolekulovými přitažlivými silami, které u reálného plynu, na rozdíl od ideálního plynu, působí.

- Korekce na vlastní objem molekul**

Od hodnoty celkového objemu V se odečítá vlastní (vyloučený) objem molekul jako část z celkového objemu, kterou molekuly samy zabírají. Tento objem si můžeme představit tak, že do něj naskládáme pomyslně molekuly těsně jednu vedle druhé. Pro jeden mol molekul je tento vyloučený objem b , pro n molů nb . Znaménko minus je v rovnici proto, že molekuly reálného plynu se pohybují v menším volném prostoru než molekuly ideálního plynu, jejichž vlastní objem je nulový (lze je stlačit do jednoho bodu).

a a b jsou **konstanty van der Waalovy rovnice** a jejich hodnoty pro daný plyn najdeme v tabulkách.

Z van der Waalovy rovnice se snadno počítá tlak a teplota. Obtížnější je výpočet objemu nebo látkového množství, pro které je van der Waalova rovnice mnohočlenem třetího stupně. Pro tyto účely si rovnici zjednodušíme (za cenu

⁶ Ve vztahu můžeme počítat i s poměrem odmocnin středních kvadratických rychlostí.

přibližného výpočtu). Roznásobíme závorky, čtvrtý člen zanedbáme a do druhého dosadíme za objem ze stavové rovnice ideálního plynu. Nakonec vztah upravíme:

$$pV + \frac{an^2}{V} - pnb - \frac{n^2 ab}{V^2} = nRT$$

$$pV + \frac{an^2}{nRT} - pnb = nRT$$

$$pV = n \left[RT + p \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right]$$

Zjednodušený tvar van der Waalovy stavové rovnice

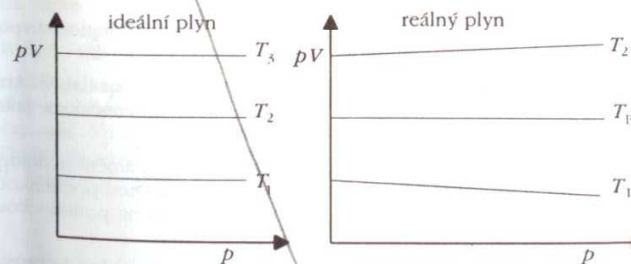
- Určete objem 1 molu oxidu uhličitého při 500 K a 10 MPa použitím van der Waalovy rovnice.

$$V_m = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} = \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}}{10^7 \text{ Pa}} + 4,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - \frac{0,364 \text{ m}^2 \text{ Pa mol}^{-2}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 500 \text{ K}} = 3,708 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 0,3708 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Izotermy reálného plynu

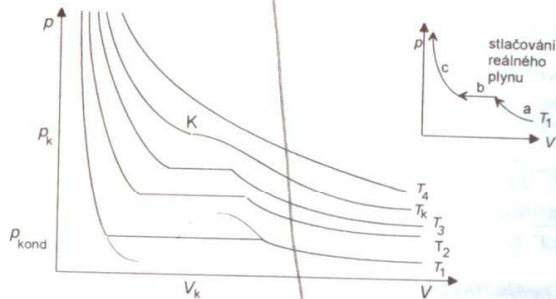
Zabýváme se platností Boyleova zákona, podle něhož součin pV zůstává u ideálního plynu při stejné teplotě a různých tlacích konstantní. U reálného plynu se hodnota pV s tlakem mění. Když zkoumáme závislosti pV na p a vynášíme je při různých teplotách, nastává při nízkých teplotách snižování součinu pV proti Boyleovu zákonu. Při jisté teplotě (tzv. Boyleově teplotě T_B) najdeme závislost, kdy je tento zákon splněn. Při vyšších teplotách součin pV s tlakem roste. Boyleova teplota vybraného plynu souvisí s hodnotami konstant a a b ve van der Waalově rovnici.

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad \text{Boyleova teplota}$$



Obr. 7 Platnost Boyleova zákona pro ideální a reálný plyn

Izotermy reálného plynu mají komplikovanější průběh než u ideálního plynu, pro který je splněn Boyleův zákon. Průběh několika izoterm reálného plynu zachycuje obrázek. Uvedeny jsou izotermy praktické. Teoreticky vypočítané izotermy z van der Waalovy rovnice mají v oblasti zkvalňování jiný průběh (je naznačen u izoterm T_1). Tečkové části těchto teoretických izoterm nemají fyzikální význam. Plně obloučky mohou vystihovat realizovatelný metastabilní stav přehřáté kapaliny nebo podchlazeného plynu.



Obr.8 Izotermy reálného plynu

Stlačujeme-li plyn při teplotě T_1 , pozvolna roste tlak (úsek a). V okamžiku, kdy dosáhneme hodnoty **kondenzačního tlaku**, začíná se přeměňovat plyn v kapalinu. To se děje při stálém tlaku tak dlouho, dokud všechny plyn nezkapalní (úsek b). Pak stlačujeme kapalinu. To je obtížné. Proto i při malém zmenšení objemu je patrný prudký nárůst tlaku (úsek c). Stejný pokus při vyšší teplotě T_2 se bude lišit vyšším kondenzačním tlakem. Překročíme-li jistou, kritickou teplotu, zkvalnění nedosáhneme. To je například při teplotě T_1 . V kritickém bodě má plyn při kritické teplotě kritický tlak p_k , kritický molární objem $V_{m,k}$ a kritickou hustotu ρ_k .

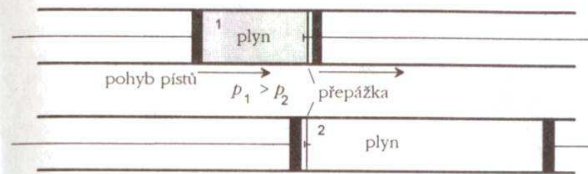
Pokud budeme zkoumat možnost zkvalnění plynu při různých teplotách pohybem jeho stlačováním, dojdeme k těmto závěrům:

- Stlačováním při nízké teplotě dosáhneme zkvalnění menším tlakem než při vyšší teplotě (tlak, při kterém dojde ke zkvalňování, označujeme jako tlak kondenzační).
- Od jisté teploty můžeme stlačovat plyn sebevíc a ke zkvalnění nedojde. Tato teplota se nazývá **kritická teplota** a značí se T_k . Nutnou podmínkou pro zkvalnění plynu je proto jeho předchozí ochlazení na podkritickou teplotu. K tomu můžeme využít Jouleův-Thomsonův děj.

Jouleův-Thomsonův děj je expanze plynu z prostoru o vyšším tlaku do prostoru o nižším tlaku. Při této expanzi dochází ke změně teploty expandujícího plynu. Joule nejdříve prováděl prostou expanzi do vakua v dobře izolované

^{*} Přibližně vypočteme kritickou teplotu z normální teploty varu podle Guldbergova pravidla $T_k = 1,67T_v$.

soustavě a nezjistil žádné její změny. Ve skutečnosti docházelo k nepatrnému ochlazení soustavy. Jouleův-Thomsonův děj se provádí jinak. Provedení si lze představit v pokusném zařízení, kde plyn je přetlačován (proudí) z prostoru o vyšším tlaku do prostoru o nižším tlaku přes škrtkový ventil. Celé zařízení je dobře tepelně izolováno od okolí:



Obr.9 Provedení Jouleova-Thomsonova pokusu

To, zda dojde k ochlazení nebo zahřátí plynu, závisí na jeho výchozí teplotě T_1 . Kdybychom prováděli různé pokusy s daným plynem, zjistili bychom, že při nízkých výchozích teplotách nastane při ději ochlazení. Zvyšováním výchozí teploty se bude toto ochlazení zmenšovat, až od jisté hodnoty výchozí teploty bude při ději docházet k zahřátí plynu. Tato mezní teplota se nazývá **inverzní teplota** a značí se T_i . Zapišeme-li tyto závěry matematicky, platí:

$$T_1 < T_i, \text{ pak } T_2 < T_1$$

$$T_1 = T_i, \text{ pak } T_2 = T_1$$

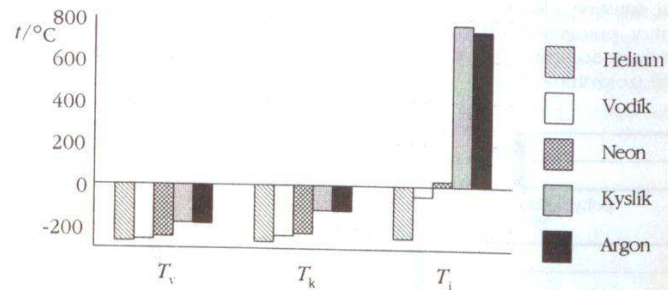
$$T_1 > T_i, \text{ pak } T_2 > T_1$$

Inverzní teplota je charakteristickou konstantou pro daný plyn. Její velikost souvisí s van der Waalovými konstantami vztahem:

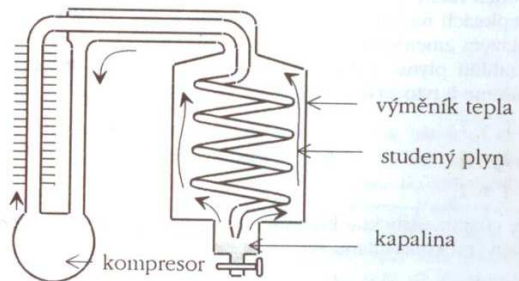
$$T_i = \frac{2a}{Rb} \quad ? \text{ k tomu ještě něco?}$$

Velmi nízké inverzní teploty mají helium a vodík. Tyto plyny se budou za běžných teplot (kolem 20°C) expanzí zahřívát. Většina plynů má inverzní teploty podstatně vyšší, a proto se budou expanzí ochlazovat.

Tohoto děje se používá ke zkvalňování reálných plynů. Při technickém provedení se současně využívá ochlazování plynů výměnou tepla a případně opakované expanze. V Lindeho zařízení pro zkvalňování plynu (obr. 11) plyn recirkuluje, ochlazuje se Jouleovým-Thomsonovým dějem a znovu se stlačuje v kompresoru. Recirkulace probíhá tak dlouho, dokud plyn nezkapalní.



Obr. 10 Porovnání teplot varu, kritických a inverzních teplot



Obr. 11 Lindeho zařízení ke zkapalňování plynů

užij, usudka N_2 / O_2 (ion křivka).

Cvičení

- Jaký objem zaujímá 10 g vodíku (ideální plyn) při teplotě 30°C a tlaku 1 MPa? Při jakém tlaku bude mít stejné množství vodíku objem 20 dm³, zůstane-li teplota 30°C?
- Jaký je molární objem ideálního plynu při teplotě 25°C a tlaku 100 kPa?
- V nádobě objemu 50 dm³ je uzavřen vzduch (79% dusíku a 21% kyslíku) při teplotě 40°C a tlaku 2 MPa. Určete: a) střední molární hmotnost vzduchu, b) hmotnost vzduchu v nádobě, c) parciální tlaky složek, d) parciální objemy složek, e) látková množství složek. Ve všech případech uvažujte ideální chování plynu.
- Jaká je střední kvadratická rychlost atomů helia a střední kinetická energie 1 molu helia při teplotě 25°C?
- Proniká přes porézní přepážku rychleji neon nebo argon? Kolikrát?
- Vypočítejte tlak 50 molů kyslíku v nádobě objemu 20 dm³ při teplotě 25°C. Porovnejte výsledek pro ideální a reálné chování plynu.
- Jaký objem zaujme 1 mol chlorovodíku jako reálného plynu při teplotě 25°C a normálním tlaku?
- Vypočítejte Boyleovu a inverzní teplotu 5 vámi vybraných plynů z van der Waalsových konstant. Sestavte tabulku, kde porovnáte vypočtené hodnoty Boyleovy a inverzní teploty a tabelované hodnoty kritických teplot.

2.3 Kapaliny

V kapalině působí mezi molekulami dostatečně velké přitažlivé síly, aby udržely molekuly kapaliny při sobě, ale ještě ne tak velké, aby zajistily kapalině stálý tvar. Proto má kapalina poměrně stálý objem (je obtížně stlačitelná), ale nemá stálý tvar.

V kapalině mohou vznikat určitá vzájemně neuspořádaná seskupení molekul. Při teplotách blízkých teplotě tuhnutí se v kapalině objevují shluky desítek až stovek molekul s pravidelným vnitřním uspořádáním, které se při snižování teploty stávají základem (krystalickými jádry) pravidelné krystalické struktury tuhé látky. Tyto shluky se nazývají **krystality** a struktura kapaliny **pseudokrystalická**.

V polárních kapalinách se projevují silnější interakce mezi molekulami. Molekuly mají tendenci vytvářet asociáty. Tím se významně ovlivňují vlastnosti kapalin. Teplota varu polárních kapalin je obecně vyšší než nepolárních. Molekuly kapaliny nebo zmíněná seskupení jsou vůči sobě uspořádána nepravidelně, což zajišťuje izotropní chování kapalin. **Izotropie** je jev, kdy fyzikální vlastnosti zkoumaného objektu jsou stejné bez ohledu na směr, ve kterém je zkoumáme.

Roste-li teplota, zvětšuje se tepelný pohyb molekul, a tím i objem kapaliny. Její hustota se snižuje. Mezi výjimky patří voda se svým anomálním chováním, která má nejvyšší hustotu při teplotě 3,98°C. V malých intervalech teplot přepočítáme hustotu kapaliny na jinou teplotu podle vztahu:

$$\rho_2 = \rho_1(1 - \beta\Delta t)$$

ρ_2 hustota kapaliny při teplotě t_2

ρ_1 hustota kapaliny při teplotě t_1

β koeficient objemové roztažnosti (K^{-1})

Δt rozdíl teplot $t_2 - t_1$

Pára nad kapalinou

Molekuly kapaliny se mohou vypařovat. Opouštějí povrch kapalně fáze a přecházejí do plynné. V kapalně fázi jsou molekuly poutány většími přitažlivými silami než ve fázi plynné a ne každá molekula směřující z nitra kapalně fáze k jejímu povrchu má to štěstí, že se stane párou. Molekula mířící k hladině musí překonat přitažlivé síly blízkých molekul, které se jí snaží udržet v kapalně fázi. Na jejich překonání je třeba vynaložit určitou práci. Jestliže potřebnou energii molekula nemá, do páry nepřejde.

Molekula v páře může díky vzájemným srážkám s jinými molekulami změnit směr a mířit zpět k hladině. Se vstupem do kapalně fáze již nemá problémy, protože po nárazu na hladinu je molekula přitažlivými silami vtažena dovnitř. Tento opačný děj se nazývá kondenzace.

Rychlost vypařování určuje:

- **Teplota.** Při vyšší teplotě mají molekuly vyšší kinetickou energii a snáze překonávají bariéru přitažlivých sil. Vypařování se urychluje.
- **Druh kapaliny.** Nalejeme-li do dvou nádobek stejná množství vody a diethyletheru, diethylether se za stejných podmínek vypaří za podstatně kratší dobu než voda.
- Vypařování urychlíme i **mechanicky**. Mícháním zvětšujeme povrch, můžeme odsávat páru atd.

Rychlost kondenzace závisí také na teplotě, protože při vyšší teplotě, kdy se molekuly pohybují rychleji, jich na hladinu dopadá více.

Z otevřené nádoby páry unikají do okolí, a tím je rychlost kondenzace snižována. Vypařování převládá. Kdybychom uzavřením nádoby zabránili parám unikat do okolního prostoru, situace by byla jiná. Zachovávalme-li stálou teplotu, dojde po nějaké době k tomu, že rychlost kondenzace je stejně velká jako rychlost vypařování. Množství páry se nezvyšuje a kapalně fáze neubývá. Nastává dynamická rovnováha. Vytvořila se **nasyčená pára**.

Tlak nasycených par nad kapalinou

Nasyčená pára dané kapaliny má určitý tlak, jehož velikost závisí na teplotě. S rostoucí teplotou tlak nasycených par roste. Vztah dvou rovnovážných stavů mezi kapalinou a párou v jednosložkové soustavě popisuje **Clausiova-Clapeyronova rovnice** (viz kapitola 6.2).

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

*teor. (díl) - vzorec -
určitelná data TD -> si to
amasi -> k tomu a kontrolovat výsledky s egarí měřením. Kto vě
kde ΔH_{vyp} je molární výparná entalpie kapaliny (množství tepla potřebné
k vypaření 1 molu kapaliny při teplotě vypařování), p a T , p_0 a T_0 jsou dvojice
hodnot tlaku a teploty, při kterých nastal první a druhý rovnovážný stav. ΔH_{vyp} je
stejný*

Pokud si zvolíme jednu dvojici hodnot pevně (indexy „0“) a druhá bude proměnná, úpravou rovnice, ve které zjednodušeně považujeme výparnou entalpii za konstantní, dostaneme:

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{RT} + \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{RT_0}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{RT} + a$$

$$\ln p = a - \frac{b}{T} \quad \text{nebo} \quad \log p = A - \frac{B}{T}$$

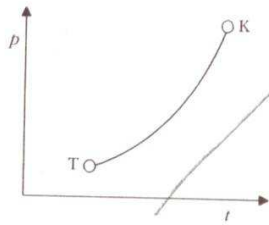
Augustova rovnice

kde a , b nebo A , B jsou konstanty pro danou látku.

Podobný tvar má často používaná **Antoineova rovnice**, která tentýž průběh závislosti popisuje výrazem:

$$\log p = A - \frac{B}{t + C}$$

kde t je Celsiova teplota a A, B, C jsou konstanty pro danou látku (jiné než v Augustově rovnici).



Ať už použijeme kterékoliv z předchozích rovnic, všechny popisují tutéž závislost. Graficky ji lze vyjádřit vynesením tlaku proti teplotě pro danou látku. Křivka začíná trojným bodem T a končí kritickým bodem K .

Obr.12 Závislost tlaku nasycené páry na teplotě

Teplota varu je teplota, při které se tlak nasycené páry kapaliny vyrovná okolnímu tlaku (v otevřené nádobě atmosférickému). Při varu se kapalina vypařuje nejen z povrchu, ale z celého objemu. Proto můžeme předchozí závislost p na t chápat také jako závislost mezi vyšší teplotě. (V Papinově hrnci se brambory uvaří rychleji, protože je v něm vyšší tlak, a proto vyšší teplota varu). Vzhledem k tomu, že teplota varu není konstantní, se pro možnost vzájemného porovnávání kapalin tabelují hodnoty teplot varu při normálním tlaku okolí, při $p_n = 101325 \text{ Pa}$. Hovoříme o **normálních teplotách varu**.

Viskozita kapaliny

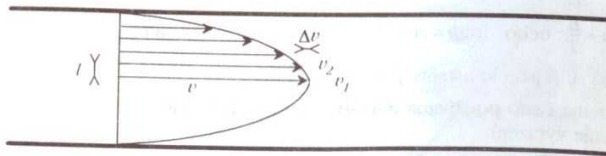
Viskozita kapaliny je vnitřní tření v kapalině. Vzniká v kapalině v důsledku působení přitažlivých sil mezi molekulami. Projevuje se brzdícími účinky v tekoucí kapalině a odporem, který kapalina klade pohybuujícímu se tělesu.

Kapalina proudící kapilárou laminárním prouděním má maximální rychlost uprostřed. Pomalejší vrstvička bližší stěně brzdí v důsledku smykového tření vrstvičku bližší středu. Obalová křivka vektorů rychlosti je parabola. Brzdná síla F s rostoucí stýčnou plochou S roste a se vzdáleností vrstviček l klesá:

$$F = \eta S \frac{\Delta v}{l} \quad \text{Newtonův zákon}$$

Označíme-li podíl F a S jako tečné napětí τ , a podíl $\Delta v/l$ jako rychlostní spád D , platí:

$$\tau = \eta D$$



Obr.13 Rychlostní profil kapaliny proudící kapilárou

Koeficient úměrnosti η se nazývá **dynamický viskozitní koeficient**. Kapaliny, které se podle tohoto zákona chovají, se nazývají newtonské kapaliny. Pokud se dynamická viskozita mění s rychlostním spádem, jde o neneutronské kapaliny. Jednotku dynamického viskozitního koeficientu odvodíme z Newtonova zákona:

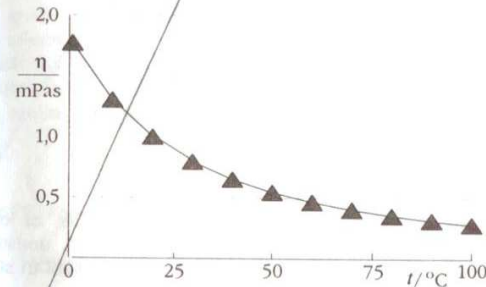
$$\eta = \frac{F l}{S \Delta v} \Rightarrow [\eta] = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = \text{Pa} \cdot \text{s}$$

S rostoucí teplotou viskozita kapalin klesá a viskozita plynů roste.

Kinematický viskozitní koeficient ν (ný) je definován jako podíl dynamického viskozitního koeficientu a hustoty:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

$$[\nu] = \frac{\text{Pa} \cdot \text{s}}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} = \frac{\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} = \frac{\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-1}} = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$



Obr.14 Závislost viskozity vody na teplotě

Měření viskozity

Viskozita se měří pomocí **viskozimetrů**.

Z **kapilárních viskozimetrů** je nejpoužívanější typ Ubbelohde. Kapalinou se naplní tak, aby sahala mezi rysky ve spodní části. Pak se nasaje do pravé trubice při uzavřené prostřední trubici. Měří se čas, za který vyteče kapilárou objem kapaliny uzavřený mezi ryskami z horní kulovité části. Díky volné prostřední trubici vytéká kapalina proti atmosférickému tlaku.

Kinematický viskozitní koeficient je přímo úměrný změřenému času t . Pro výpočet dynamického viskozitního koeficientu musíme znát navíc hustotu ρ :

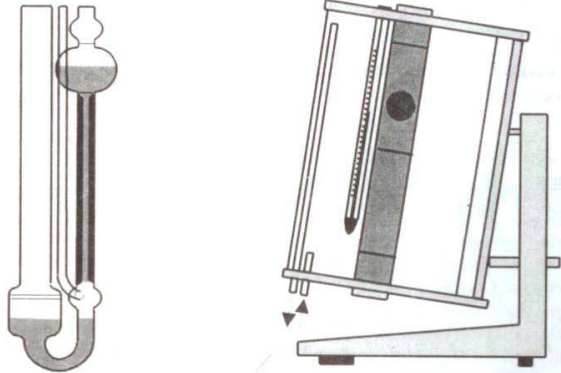
$$\nu = A t$$

$$\eta = A \rho t$$

A je konstanta daného viskozimetru.

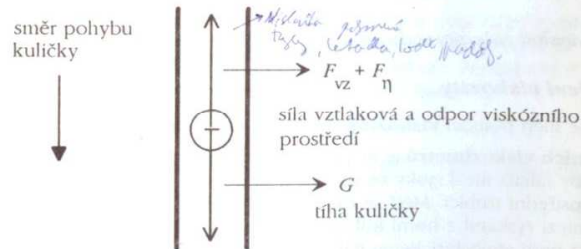
Pro kratší výtokové doby asi do 100 s doplňujeme vztah ještě o druhou konstantu viskozimetru B:

$$\eta = A \rho t - \frac{B \rho}{t}$$



Obr. 15 Ubbelohdeův a Höpplerův viskozimetr

V **těliskových viskozimetrech** (Höpplerův viskozimetr) se měří čas, za který projde kulička určitou vzdálenost v kapalině. Kapalina je v trubici umístěné v plášti termostátované na konstantní teplotu vodou. Na kuličku působí tři síly.



Obr. 16 Síly působící na kuličku viskozimetru

Odpor viskózního prostředí je podle Stokesova zákona tím větší, čím větší je rychlost kuličky o poloměru r .

$$F = 6\pi\eta r v \quad \text{Stokesův zákon}$$

Po vytvoření rovnováhy sil se kulička pohybuje rovnoměrným přímočarým pohybem. Z rovnosti sil vyplývá vztah pro dynamický viskozitní koeficient.

$$F_{vz} + F_{\eta} = G$$

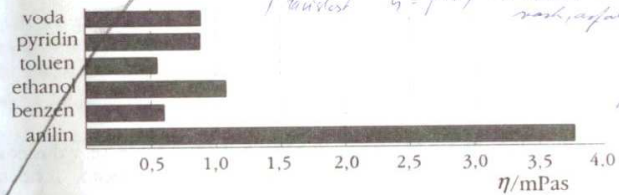
$$V\rho_{kap}g + 6\pi\eta r v = V\rho_{kul}g$$

Dosaďme $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ za objem kuličky a $v = \frac{l}{t}$ za rychlost kuličky, kde l je vzdálenost rysek, mezi nimiž padá kulička po dobu t .

Po úpravě dostaneme konečný vztah pro výpočet dynamického viskozitního koeficientu:

$$\eta = \frac{2r^2g}{9l}(\rho_{kul} - \rho_{kap})t = k(\rho_{kul} - \rho_{kap})t$$

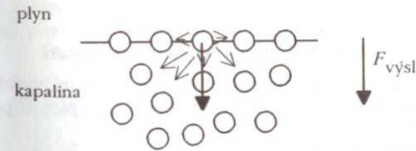
V **rotačních viskozimetrech** jsou dva soustředné válce, mezi nimiž je kapalina. Jeden válec rotuje a vyvolává přenosem přes kapalinu krouticí moment na druhém válci tím větší, čím je kapalina viskóznější.



Obr. 17 Porovnání viskozity vybraných kapalin při 25°C

Povrchové napětí

Na molekuly kapaliny v jejím povrchu působí přitažlivými silami vnitřní molekuly kapaliny a výslednicí je síla mířící dovnitř kapaliny. Molekuly plynu (páry) mají podstatně větší vzdálenosti, a proto je jejich silové působení na povrchové molekuly velmi malé.



Obr. 18 Síly působící na molekulu v povrchu kapaliny

Důsledkem působení uvedených sil je tendence kapaliny zmenšit svůj povrch na minimum. Tělesem, které má nejmenší možný povrch při určitém objemu, je koule. Tento tvar zaujímají například drobné kapičky mlhy nebo bubliny. U větších objemů kapaliny je v důsledku převažujícího vlivu gravitační síly povrch kapaliny vodorovný.

Ke zvětšení povrchu je třeba kapalině dodat energii. **Povrchovou energii** γ je míněna energie potřebná ke zvětšení povrchu kapaliny o jednotku plochy.

$$\gamma = \frac{E}{\Delta S}$$

γ povrchová energie ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)

E energie (J)

ΔS změna povrchu (m^2)

S rostoucí teplotou klesá uplatnění přitažlivých sil, a proto také hodnota povrchové energie.

Povrchové napětí je ekvivalentní veličinou k povrchové energii. Definujeme je jako sílu působící kolmo na jednotku délky v povrchu kapaliny.

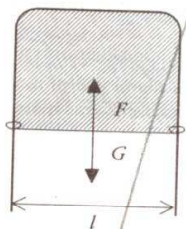
$$\gamma = \frac{F}{l}$$

γ povrchové napětí ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)

F síla (N)

l délka (m)

Když si představíme kapalinu zachycenou v očku z drátku, bude se v důsledku snahy snížit svůj povrch projevovat tendence kapaliny zmenšit očko. Toho lze využít k určení povrchového napětí.



Na pohyblivou příčku o délce l působí tíhová síla směrem dolů a povrchové napětí v předním a zadním povrchu kapaliny směrem nahoru.

$$F = 2\gamma l$$

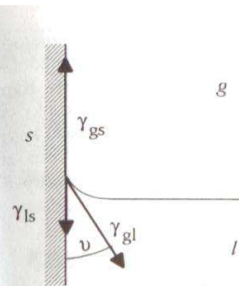
$$G = mg$$

Příčka se nebude pohybovat, když si budou obě síly rovnat. Z této rovnosti lze vypočítat povrchové napětí.

Obr.19 Působení povrchového napětí

Velikost povrchového napětí závisí silně na druhu kapaliny. Velmi vysoké hodnoty povrchového napětí mají taveniny solí a kovů. S rostoucí teplotou povrchové napětí klesá.

Povrchové napětí se projevuje nejen při styku kapaliny se vzduchem, ale i na fázovém rozhraní kapalina - tuhá látka. Tam, kde je větší přilnavost kapaliny ke stěně (adheze) než síly soudržnosti kapaliny (koheze), kapalina smáčí stěnu. Kde je tomu naopak, kapalina stěnu nesmáčí. Na okraji povrchu kapaliny se stýkají tři fáze a vznikají tři povrchové vrstvy (vzduch - kapalina, vzduch - pevná látka a kapalina - pevná látka). Podél těchto rozhraní působí ve směru tečen tři povrchová napětí.



V rovnováze se složky povrchových napětí rovnoběžných se stěnou ruší.

$$\gamma_{gs} = \gamma_{ls} + \gamma_{gl} \cos u$$

Úhel u se nazývá krajní úhel.

Obr.20 Povrchová napětí při styku tří fází

Mohou nastat tři případy:

- $\gamma_{gs} > \gamma_{ls}$

Adheze převládá nad kohezí. Krajní úhel je ostrý, při dokonalém smáčení je nulový. Výsledkem je konkávní meniskus v trubici a zvýšení hladiny v kapiláře zvané kapilární elevace.

- $\gamma_{gs} < \gamma_{ls}$

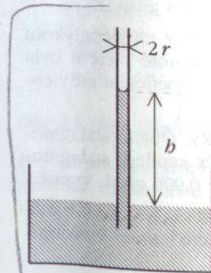
Koheze převládá nad adhezí. Krajní úhel je tupý. Výsledkem je konvexní meniskus v trubici a pokles hladiny v kapiláře zvaný kapilární deprese.

- $\gamma_{gs} = \gamma_{ls}$

Zvláštní případ, kdy koheze je stejná jako adheze. Krajní úhel je pravý. Kapalina má u stěny rovinný povrch.

Povrchové napětí ovlivníme povrchově aktivními látkami. Ty mají molekuly s polární skupinou a nepolárním řetězcem. Ve vodě se hromadí v povrchové vrstvě polární skupinou dovnitř a nepolární ven. Snižují povrchové napětí.

Povrchové napětí mezi dvěma kapalinami souvisí s jejich mísitelností. U mísitelných kapalin je adheze kapalin větší nebo stejná jako jejich koheze. U nemísitelných kapalin převládají kohezivní síly nad vzájemnou adhezí. Kápneme-li kapku kapaliny menší hustoty na povrch druhé, s ní nemísitelné kapaliny, zůstane ve tvaru kapky nebo se roztáhne v tenkou blanku po celém povrchu v závislosti na tom, jaké je povrchové napětí kapalin vůči vzduchu.



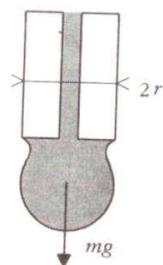
K měření povrchového napětí lze využít kapilární elevace. Uvažujme dokonalé smáčení kapiláry. Kapalina přestane stoupat kapilárou, když se síla povrchového napětí vyrovná s tíhou sloupce kapaliny:

$$F = G$$

$$2\pi r \gamma = V \rho g \quad V = \pi r^2 b$$

$$\gamma = \frac{r b \rho g}{2}$$

Obr.21 Měření povrchového napětí metodou kapilární elevace



Při měření povrchového napětí stalagmometrickou metodou odkapává známý objem kapaliny V z kapiláry do nádobky. Kapky počítáme a určíme objem jedné kapky V/n . Kapka odkápne v okamžiku, kdy právě překoná tíha kapky sílu povrchového napětí, která působí po vnějším obvodu kapiláry, ke kterému se kapka přimyká. K výpočtu je třeba znát hustotu kapaliny a přístrojovou konstantu stalagmometru K .

$$F = G$$

$$2\pi r \gamma = \frac{V \rho g}{n}$$

$$\gamma = \frac{Vg}{2\pi r n} \rho = K \frac{\rho}{n}$$

Obr.22 Stav před odkápnutím kapky ze stalagmometru

Cvičení

1. Určete hustotu 95%-ní kyseliny sírové při teplotě 40°C, která má při 20°C hustotu 1834 kg·m⁻³. Koeficient objemové roztažnosti $\beta = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.
2. Vypočítejte konstanty v Augustově rovnici tlaku nasycených par pro fosgen. Fosgen vše za normálního tlaku při teplotě 8,4°C. Tlak nasycených par je při normální teplotě 73,3 kPa.
3. Vypočítejte podle Antoineovy rovnice teploty varu při tlaku 90 kPa pro a) octovou kyselinu, b) ethanol, c) benzen.
4. Jaké hodnoty podle Antoineovy rovnice dosáhne tlak nasycených par kapalin z minulého příkladu při teplotě 20°C?
5. Jistý objem anilinu proteče kapilárou viskozimetru za 612,5 s. Stejný objem vody proteče za 142,3 s. Voda má dynamický viskozitní koeficient 1,005 mPa·s. Hustota vody je 0,998 g·cm⁻³, anilinu 1,022 g·cm⁻³. Určete dynamický viskozitní koeficient anilinu.
6. Kapilárním viskozimetrem (konstanty $A = 2,85 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$, $B = 8,20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$) byla při teplotě 25°C změřena průtoková doba ethanolu $t = 53,56$ s. Určete dynamický a kinematický viskozitní koeficient ethanolu ($\rho = 0,785 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).
7. Kulička o hustotě 7,82 g·cm⁻³ a poloměru 2 mm urazila v ethylenglykolu vzdálenost 50 cm za 17 s. Hustota ethylenglykolu při teplotě měření byla 1,114 g·cm⁻³. Určete dynamický a kinematický viskozitní koeficient ethylenglykolu.
8. Povrchové napětí anilinu bylo měřeno stalagmometricky. Objem stalagmometru, který činil 2 ml, vykapal 125 kapkami. Poloměr kapiláry stalagmometru je 0,058 cm. Hustota anilinu při teplotě měření je 0,996 g/ml. Vypočítejte povrchové napětí anilinu.
9. Vypočítejte povrchové napětí kapaliny hustoty 0,871 g·cm⁻³, která vystoupila v kapiláře průměru 0,80 mm do výšky 1,20 cm.

2.4 Tuhé látky - vědět ortg difrakci (OEH)

Přitažlivé síly v tuhých látkách jsou tak velké, že nedovolují vzájemné změny polohy strukturních částic, a tuhé látky proto udržují stálý tvar. Podle pravidelnosti vnitřního uspořádání se dělí tuhé látky na

- **krystalické** - vnitřní uspořádání je pravidelné,
- **amorfní** - vnitřní uspořádání je nepravidelné.

Krystalické tuhé látky

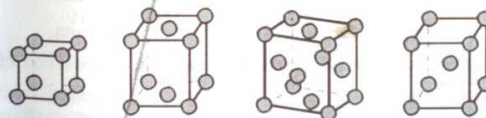
Již v časně historii moderní vědy byl navržena hypotéza, že pravidelnost krystalu vyplývá z pravidelného uspořádání částic. To bylo dalšími výzkumy potvrzeno. Nejvíce informací poskytuje analýza rentgenovými paprsky.

Krystalová mřížka je množina bodů v prostoru, které přísluší rovnovážným polohám strukturních částic v krystalu. Lze ji stavět z elementárních neboli základních krystalových buněk.

Existuje 14 typů základních krystalových buněk, jejichž pouhým posouváním lze vytvořit krystalovou mřížku. Nazývají se Bravaisovy mřížky. Základním tvarem je šestistěn. Jejich stavební, vesměs asymetrické jednotky zaujímají obrovské spektrum velikostí. Mohu jimi být tak malé částice jako atomy i tak velké částice jako viry. Podle symetrie krystalu dělíme do 7 krystalografických soustav.

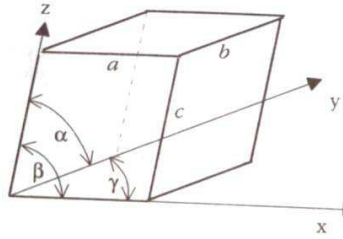
Bravaisovy mřížky

- **Mřížka primitivní** má strukturní částice pouze v rozích hranolu.
- **Mřížka centrovaná** má strukturní částice navíc mimo rohy hranolu.
 - **Bazálně centrovaná** mřížka má strukturní částice v plochách podstav.
 - **Plošně centrovaná mřížka** má strukturní částice ve všech plochách.
 - **Tělesně centrovaná mřížka** má strukturní částice uvnitř hranolu.



Obr.23 Bravaisovy mřížky: primitivní, bazálně, plošně a tělesně centrovaná

Pro popis Bravaisovy mřížky umístíme hranol základní krystalové buňky do počátku souřadného systému xyz. Tento systém je obecně nepravoúhlý. Hraný hranolu mají určité délky a , b a c a osy svírají úhly α , β a γ .



Obr.24 Popis základní krystalové buňky

Krystalografické soustavy

Podle symetrie zařazujeme krystaly do 7 krystalografických soustav:

- **Trojklonná (triklinická) krystalografická soustava**
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$
 Mřížka je pouze primitivní.
- **Jednoklonná (monoklinická) krystalografická soustava**
 $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$
 Mřížka může být primitivní nebo bazálně centrovaná.
- **Šesterečná (hexagonální) krystalografická soustava**
 $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$
 Mřížka je pouze primitivní.
- **Trigonální (rhomboedrická) krystalografická soustava**
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$
 Mřížka je pouze primitivní.
- **Kosočtverečná (rhombická) krystalografická soustava**
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$
 Mřížka může být primitivní, bazálně, plošně i tělesně centrovaná.
- **Čtverečná (tetragonální) krystalografická soustava**
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$
 Mřížka může být primitivní nebo tělesně centrovaná.
- **Krychlová (kubická) krystalografická soustava**
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$
 Mřížka může být primitivní, plošně nebo tělesně centrovaná.

Sousedící krystalové buňky sdílejí některé stejné částice, které jsou jim společné. Při hmotnostní bilanci se započítává

- rohová částice 1/8 (stýká se tu 8 krystalových buněk),
- částice ve středu hrany 1/4,
- částice ve středu plochy 1/2,
- částice tělesně centrovaná plným počtem.

Takto určený počet atomů musí souhlasit se stechiometrickým složením látky.

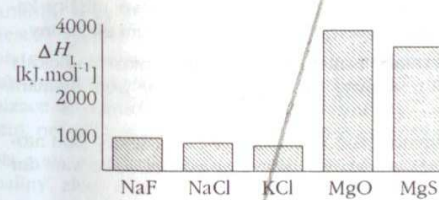
Jednodušší částice krystalizují v symetričtějším krystalografických soustavách, složitě v méně symetrických. V nejsymetričtějši, krychlové soustavě krystalizuje např. 50% prvků a 70% binárních sloučenin.

Vlastnosti krystalu

Stálost krystalu závisí na interakcích mezi stavebními částicemi krystalické mřížky. Na rozbití stabilnějších krystalů je třeba dodat větší energii. Stálost krystalů tvořených ionty posuzujeme podle hodnoty **mřížkové entalpie** ΔH_f (kJ mol⁻¹). Je to energie právě potřebná na to, aby se ionty tuhého krystalu při standardní teplotě změnily v plyn, a tak se od sebe dostaly na vzdálenost, kdy na sebe nepůsobí, např.:



Porovnání několika látek přináší diagram níže. Všechny mřížkové entalpie jsou kladné, protože k rozpadu krystalu je nutné energii dodávat. **Mřížková energie** je mřížková entalpie při teplotě absolutní nuly.



→ souvislost s $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$
 Coulombova síla

řadí je podle
 slabšího kationtu
 ↑

Obr.25 Mřížkové entalpie při 298 K

Neideální, reálné krystaly mívají ve své krystalické struktuře **poruchy**. V některých místech jsou vakance (chybějící částice). Jiným typem poruch jsou naopak přebývající stavební částice v prostoru mezi normálními polohami. Obě poruchy se mohou objevovat také současně. Poruchy mohou mít i chemický důvod. Jestliže je v krystalu oxidu železnatého část atomů železa oxidovaných, musí v mřížce pro zachování elektroneutality část iontů železa chybět. Místo nich jsou prázdná místa jako vakance. Jak je známo z fyziky a elektrotechniky, defekty v krystalické mřížce mohou být příčinou polovodičového chování krystalu. O **inkluzních sloučeninách** hovoříme v případě, kdy volné prostory a dutiny obsazují jiné sloučeniny.

Zkoumáme-li fyzikální vlastnosti krystalu, zjišťujeme, že mohou záviset na směru. Např. grafit se štípe dobře pouze ve směru vrstev. Tento jev se nazývá **anizotropie**.

Některé látky jsou podobné velikostmi částic, tvarem molekuly a vytvářejí stejné krystaly. Jsou si blízké natolik, že se v krystalech mohou vzájemně zastupovat a tvořit **směsné krystaly**. Tato schopnost látek se nazývá **izomorfie**. Příkladem jsou uhličitany hořečnatý, železnatý a měďnatý.

Polymorfie je jev, kdy určitá látka vytváří různé typy krystalů. Uhlíktan vápenatý krystaluje jako kalcit nebo aragonit. Polymorfie prvku se nazývá **alotropie**. Nejznámější je u uhlíku (diamant - grafit), fosforu (bílý, červený, a černý) a síry (kosočtverečná a jednoklonná).

Izotypie je jev opačný k izomorfii. Izotypní jsou látky, které tvoří stejné krystaly, ale chemicky se liší natolik, že nemohou vytvářet směsné krystaly. (Např. PbS - NaCl, LiCl - CsCl, NaNO₃ - CaCO₃).

Krystalické struktury

Podle druhu strukturních částic a druhu soudržných sil rozeznáváme pět druhů krystalických struktur.

- **Molekulové krystaly** tvoří atomy nebo molekuly, které drží v pravidelném uspořádání van der Waalsovy síly. Příklady: organické látky, S₈, NH₃, vzácné plyny.
- **Iontové krystaly** mají pravidelně uspořádané střídající se kationty a anionty poutané iontovými vazbami. Příklady: NaCl, KNO₃ a další soli.
- **Kovové krystaly** mají v rovnovážných polohách krystalové mřížky kationty kovů a v prostoru mezi nimi se pohybují volné valenční elektrony.
- **Kovalentní (atomové) krystaly** jsou v podstatě velké makromolekuly s kovalentními vazbami mezi atomy. Typickými příklady jsou diamant a karbid křemíku.
- **Vrstevnaté krystaly** mají rovnoběžné vrstvy, kde v rámci vrstvy jsou atomy vázány kovalentními vazbami a mezi vrstvami působí slabé van der Waalsovy síly. Příklady jsou grafit a jodid kademnatý.

Druh krystalu a mřížky má podstatnou souvislost s fyzikálními vlastnostmi tuhé látky.

• Teplota tání t_f

je teplota, při které se tlak páry nad tuhou látkou rovná tlaku páry nad kapalinou. Při tání se působením velké kinetické energie částic bortí krystalová struktura. Nejnížší teplotu tání mají molekulové krystaly, zpravidla vyšší teplotu tání než 500°C mají iontové krystaly. Ještě vyšší pevnost vazeb je v kovech. Nejvyšší teplotu tání mají kovalentní mřížky.

• Elektrická vodivost σ

kovů je umožněna přítomností volných valenčních elektronů v jejich kovové mřížce. V molekulových krystalech proud veden být nemůže. Iontové krystaly

mají ionty poutané na pevných místech. Proud mohou vést jen jejich taveninami. Proud vede vrstevnatý grafit. V rámci vrstvy to umožňují delokalizované π elektrony. U kovalentních krystalů, které mají polymerní strukturu, může přítomnost poruch v mřížce vytvářet lokální elektronový deficit nebo nadbytek a tato porucha se v elektrickém poli může stěhovat. Jde o polovodič. Vodivost kovů s teplotou klesá, u polovodičů a tavenin iontových krystalů s teplotou roste. Z podobných důvodů mají kovy také nejvyšší tepelnou vodivost.

• Pevnost

látek se odvíjí od pevnosti vazeb mezi stavebními částicemi krystalu. Proto má extrémní tvrdost diamant, který obsahuje pevné vazby mezi atomy uhlíku v kovalentní mřížce. Kov se při úderu deformuje (je kujný). Iontový krystal se při úderu rozpadne (je křehký).

• Rozpustnost

je nulová u kovalentních krystalů provázaných kovalentními vazbami a u kovů. Iontové krystaly s vysokou hodnotou mřížkové entalpie jsou také nerozpustné (oxid hlinitý). Je-li mřížková entalpie nižší, jsou iontové krystaly rozpustné v polárních rozpouštědlech. Při rozpouštění iontového krystalu se k iontům přibližují molekuly rozpouštědla opačně nabitými konci svých dipólů a vytrhávají je z mřížky. Po vtažení do roztoku jsou ionty obaleny dipóly molekul rozpouštědla. Děj se nazývá solvatace, obal kolem iontů solvatační obal (ve vodě hydratace a hydratační obal). Molekulové krystaly nepolárních látek se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech (síra v sulfidu uhličitém).

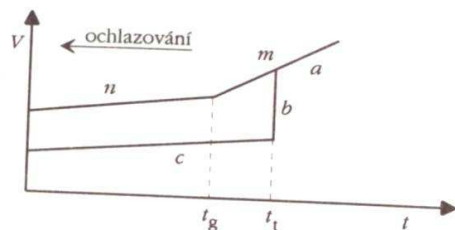
Amorfní látky

Amorfní látky jsou podchlazené kapaliny. Při prudkém ochlazení kapaliny částice nestačí vytvořit krystalovou mřížku a setrvávají v kapalném skupenství. Tuhnou až při nižší teplotě, která se nazývá teplota skelného přechodu t_g . Ve struktuře zůstávají vakance. Při pomalém chlazení látky nastane při teplotě tuhnutí reorganizace stavebních částic do krystalové mřížky. Izotermicky a skokem se sníží objem, neboť krystalová mřížka lépe využívá prostor.

Na grafu závislosti objemu na teplotě znázorňuje úsek m prudké ochlazování kapaliny, zlom je skelný přechod (teplota skelného přechodu t_g) a úsek n znázorňuje ochlazování amorfní látky.

Úsek a ukazuje pokles objemu při mírném ochlazování kapaliny k teplotě tuhnutí t_f . Při teplotě tuhnutí klesá skokem objem (úsek b). Úsek c znázorňuje klesání objemu při ochlazování krystalu.

Hlavními představiteli amorfních látek jsou skla a různé polymery. Amorfní látky jsou méně mechanicky odolné k deformaci než krystalické látky. Je pro ně typická izotropie jako u kapaliny.



Obr. 26 Závislost objemu na teplotě při ochlazování a tuhnutí kapaliny

2.5 Disperzní soustavy

V kapitolách o skupenských stavech jsme se zabývali dostatečně velkými celky nebo částicemi - např. krystalem látky, kapalinou v nádobě nebo v kapiláře. Tyto celky byly ve styku s okolním prostředím, např. stěnou nádoby nebo vzduchem, se kterým nebyly promíseny. Často se setkáváme z daleko intenzivnějším promísením (disperzí) malých částíček látky (disperzním podílem) s prostředím, které je obklopuje (disperzním prostředím). Vznikají disperzní soustavy.

Rozdělení disperzních soustav

- Podle velikosti částic disperzního podílu

Rožměr/mm	1	$10^{-1}-10^{-3}$	$10^{-4}-10^{-6}$	do 10^{-7}
Disperzní soustava	souvislá látka	hrubě disperzní	koloidně disperzní	analytický disperzní

- Podle rozdílů ve velikosti částic disperzního podílu

- Monodisperzní soustavy - disperzní podíl má stejně velké částice.
- Polydisperzní soustavy - disperzní podíl má různě velké částice.

- Podle počtu fází v disperzní soustavě

- Homogenní disperze - disperzní podíl tvoří s disperzním prostředím jedinou fázi. V molekulárních disperzích jsou disperzním podílem makromolekuly koloidních rozměrů.
- Heterogenní disperze - disperzní podíl a disperzní prostředí tvoří dvě různé fáze. Jde o disperze shluků molekul nebo iontů.

Disperzní podíl tvoří samostatnou fázi tehdy, když obsahuje disperzní částice dostatečný počet molekul a lze rozlišit povrchovou vrstvu částice od její vnitřní části.

- Podle skupenství složek disperze

Disperzní podíl	Disperzní prostředí		
	pevné	kapalné	plynné
pevný	tuhé soly	lyosoly (suspenze)	aerosoly (dýmy)
kapalný	kapalné disperze v prostředí tuhých látek	emulze	aerosoly (mlhy)
plynný	tuhé pěny	pěny	

- Podle charakteru disperzního podílu (spojitosti)

- Gely - spojitý disperzní podíl prostupuje disperzním prostředím.
- Soly - obsahují diskretní dispergované částice.

Příklady disperzních soustav

Aerosoly

Podle tabulky v minulé kapitole jde o disperze kapalin (mlhy) nebo tuhých látek (dýmy, prachy) v plynu. Kouře jsou disperze kapalných i tuhých částic v plynu. Připravují se:

- Dispergační technikami se látky rozprašují pomocí proudu plynu nebo působením ultrazvuku. Běžně se dostávají drobné částičky do vzduchu při mletí a drcení, hořením tuhých paliv, rozstříkáváním proudu kapaliny o překážku atd.
- Kondenzační metodami vznikají aerosoly z analytický disperzních soustav spojováním (koagulací) molekul. Otevřeme-li vedle sebe láhev s roztoky kyseliny chlorovodíkové a amoniaku, vytvářejí se ve vzduchu molekuly chloridu amonného a kondenzují v dým.

Aerosoly nebývají stabilní. Srážkami se agregují postupně ve větší částice. Rychlost této koagulace je nejvyšší na počátku, protože v plynu je v té době nejvyšší koncentrace tuhých částic. Koagulaci urychlíme prouděním plynu přes překážky, na které částice narážejí, zahříváním, elektrostatickým odlučováním, využitím ultrazvuku apod.

Suspenze

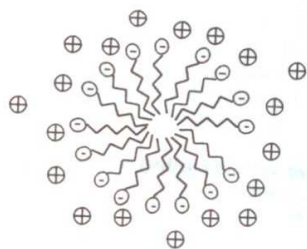
Hrubě disperzní soustavy s kapalným disperzním prostředím a touhou dispergovanou látkou jsou suspenze. Vznikají rozptýlením těžko rozpustných látek v kapalině. Zředěné suspenze do asi 2% disperzního podílu se podobají solům, koncentrované asi od 10% disperzního podílu (pasty) se podobají gelům. Z průběhu

usazování (sedimentace) lze usoudit na velikost částic (viz také Stokesův zákon při výkladu viskozity kapalin).

Lyosoly

Oproti hrubě disperzním suspenzím jsou **solý** koloidně disperzní soustavy s tuhým disperzním podílem v kapalném prostředí. Disperzní podíl tvoří shluky molekul zvané **micely**. Micela se skládá z jádra a obalové sféry. Obalová sféra micely mýdla nese náboj, který odpuzuje sousední micely a brání jejich koagulaci. Sklon k tvorbě micel mají molekuly obsahující polární a nepolární část, micelární koloidy (mýdla, mnohá barviva, léčiva apod.).

Jiným příkladem tvorby micel je vznik produktu hydrolyzy chloridu železitého ve vodě. Vznikající nerozpustný hydroxid železitý vytvoří jádro micely. Na povrchu micely je FeOCl , který částečně disociuje. Proto je povrch micely nabit kladně a je obalen vrstvou chloridových protiiontů.

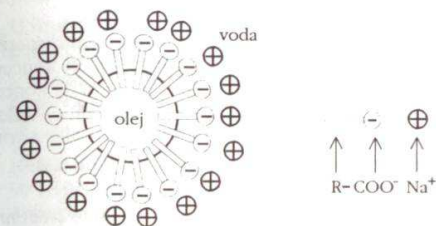


Obr.27 Micela mýdla

Emulze

Emulze je disperze jedné kapaliny v druhé. Takový systém může vzniknout jen z kapalin, které se spolu mísí omezeně nebo se vůbec nemísí. Přípravu emulze můžeme provést intenzivním protřepáváním obou kapalin za přítomnosti emulgátoru. Emulgátor je látka, která napomáhá vzniku emulze tím, že brání spojování disperzního podílu. Emulgátory bývají nejčastěji povrchově aktivní látky, které se adsorbují na fázovém rozhraní a vyrovnávají polaritu obou fází.

Na obrázku je znázorněn účinek mýdla na kapičku oleje. Mýdlem je sodná sůl nasycené karboxylové kyseliny s delším alifatickým řetězcem, například $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-\text{Na}^+$. Alifatický řetězec se orientuje do nepolárního oleje. Do polární vody je orientována karboxylatová skupina s disociovaným sodným kationtem. Proto je právě fázové rozhraní mezi olejem a vodou ideálním místem pro adsorpci mýdla.



Obr.28 Stabilizace emulze povrchově aktivní látkou

Gely

U gelu prostupuje disperzní podíl disperzním prostředím. To znamená, že nejtvorí jednotlivé částice.

- **Ireverzibilní gely** vznikají z micel koloidů částečným narušením jejich stability. Micely se navzájem propojí styčnými body v prostorovou síťovou strukturu. Tato struktura je dosti jemná. Při přílišném narušení micel může nastat jejich koagulace - vysrážení. Naopak, intenzivním protřepáním gelu se vazby mezi micelami naruší, gel ztekutí a vzniká opět lyosol. Necháme-li lyosol v klidu, mohou se vytvořit opět vazby mezi micelami a vzniká zpět tuhý gel. Tento jev se nazývá tixotropie.

Vysušením ireverzibilního gelu dostáváme vysoce porézní **xerogel**, který je sice schopen absorbovat značná množství kapaliny, ale do rosolovitého stavu původního gelu se nevrátí.

- **Reverzibilní gely** mají disperzní podíl na bázi makromolekul. Příkladem podobných gelů jsou kopolymery styrenu a divinylbenzenu, agarosa, polyakrylamid apod. Jejich typickou vlastností je proces botnění při styku s rozpouštědlem. Gel nabývá na objemu, stává se rosolovitým a získává elastické vlastnosti. Lze jej zpětně vysušit v xerogel a proces opakovat.

Fyzikální vlastnosti disperzních soustav

Brownův pohyb

Dispergované částičky vykonávají v disperzním prostředí trhavý pohyb způsobený srážkami s molekulami disperzního prostředí. Počet nárazů molekul není rovnoměrný ze všech stran a v určitém okamžiku vzniká náhodná výslednice sil, která s částičkou disperzního podílu pohne. Je zřejmé, že tyto částičky nesmějí být příliš velké. Brownův pohyb bude intenzivnější u menších částiček, v méně viskózním prostředí a při vyšší teplotě.

Difúze

Difúze se projevuje nejen při vyrovnávání koncentrací analytických disperzí, ale i koloidních disperzí. Částice mají tendenci pronikat do míst s nižší koncentrací a koncentrační spád řídí rychlost difúze. To znamená, že čím je rozdíl koncentrací dispergovaného podílu v disperzním prostředí Δc mezi dvěma místy vzdálenými Δb větší, tím je větší rychlost difúze v_{dif} .

$$v_{dif} = -D \frac{\Delta c}{\Delta b}$$

Míříme z místa vyšší koncentrace do místa nižší koncentrace. Tímto směrem sice roste vzdálenost, ale klesá koncentrace ($\Delta c < 0$). Je zde znaménko mínus, aby rychlost vyšla kladně. Koeficient úměrnosti D se nazývá **difúzní koeficient**. Lze jej vyjádřit obecně vztahem:

$$D = BkT$$

kde B je tzv. pohyblivost částice, k je Boltzmannova konstanta a T termodynamická teplota. Pohyblivost částice závisí na jejich tvaru a na viskozitě prostředí. Pro kulovité částičky můžeme vzpomenout na koeficient $6\pi\eta r$ již známý ze vztahu pro Stokesův odpor viskózního prostředí vůči pohybující se kuličce.

$$B = \frac{1}{6\pi\eta r}$$

Sedimentace

Gravitační síla působí na disperzní podíl, aby se usazoval. Tím ovšem vzniká koncentrační spád, protože se koncentrace disperzního podílu v nižších vrstvách roztoku zvyšuje. Proti sedimentaci začne působit difúze. Po nějaké době nastane ustavení rovnováhy, kdy v každém místě dojde k vyrovnání gravitačního a difúzního působení.

Mají-li částice větší hustotu než disperzní prostředí, klesají dolů. Soustava v rovnovážném stavu vypadá tak, že v její nejspodnější části je nejvyšší koncentrace částic a směrem k hladině koncentrace částic geometrickou řadou klesá. Mají-li částice menší hustotu než disperzní prostředí, stoupají disperzním prostředím vzhůru a situace s koncentrací je přesně obrácená: klesá od hladiny.

Z ustavené rovnováhy lze usuzovat na velikost, tvar a hmotnost dispergovaných částic. Rovnováha se poměrně rychle ustaví u hrubých disperzí. Pro koloidní disperze je nutné použít ultracentrifugy.

Rozptyl světla

Pozorujeme-li světelný kužel procházející koloidní nebo hrubou disperzí z boku, je díky rozptylu světla na částicích disperzního podílu tento kužel viditelný v podobě zářících bodů na tmavém pozadí. Hovoříme o **Tyndallově jevu**.

Rozptyl záření nastává ze dvou důvodů:

- U hrubých disperzí se odrážejí světelné paprsky na povrchu částic disperzního podílu.
- U koloidních disperzí se projevuje ohyb i odraz světla; klesne-li velikost částic pod vlnovou délku, je možný jen ohyb.

Rozptyl světla se využívá v některých metodách studia disperzních soustav:

- **Nefelometrie** měří množství rozptýleného záření v určitém úhlu (např. 90°) vůči paprsku vstupujícímu do disperze. Lze tak stanovit koncentraci disperze.
- **Turbidimetrie** naopak sleduje světlo nerozptýlené a vychází z toho, že světla projde tím více, čím je koncentrace disperze menší.
- V **ultramikroskopii** sledujeme částice disperzního podílu osvětlené z boku a využíváme Tyndallova jevu, kdy jsou tyto osvětlené částice pozorovatelné na černém pozadí.

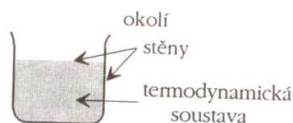
3 Základy termodynamiky

Termodynamika zkoumá energetické změny při různých dějích v makroskopických soustavách. Chemická termodynamika se zaměřuje na chemické děje. Odpovídá na otázky spojené se třemi základními okruhy problémů:

- energetická bilance probíhajících dějů,
- uskutečnitelnost chemických reakcí,
- problematika rovnovážných stavů.

3.1 Termodynamické soustavy

Objektem zájmu termodynamiky je **termodynamická soustava**. Termodynamická soustava (dále jen soustava) je část materiálního světa obsahující definované množství látky. Je oddělena skutečnými nebo pomyslnými stěnami od zbytku materiálního světa - **okolí**. Pro termodynamickou soustavu je také používán ekvivalentní pojem termodynamický systém.



Obr.29 Termodynamická soustava a okolí

Podle vztahu soustavy a okolí dělíme soustavy na:

- Otevřené soustavy** *živá org;*

Stěny otevřených soustav umožňují výměnu látky i energie s okolím. (Např. otevřená kádinka s vodou na obr. 29. Na tomto příkladu si povšimněte, že jako stěna je chápána i hladina vody.)

- Uzavřené soustavy** *uzavřená:*

Stěny uzavřených soustav nepropouštějí látku. S okolím vyměňují jen energii (např. uzavřená baňka s vodou).

- Izolované soustavy**

Izolované soustavy s okolím nevyměňují ani látku, ani energii (např. termoiska s vodou).

Podle vlastností soustavy se dělí soustavy na:

- Homogenní soustavy**

Jsou tvořené jedinou fází. Pro fázi je charakteristické to, že její vlastnosti jsou všude stejné nebo se bod od bodu spojitě mění.

- Heterogenní soustavy**

Heterogenní soustavy obsahují dvě nebo více fází, mezi nimiž je ostré fázové rozhraní neboli mezifází. Na něm se při přechodu z jedné fáze do druhé mění vlastnosti skokem.

Termodynamické veličiny

Vlastnosti soustavy popisujeme **termodynamickými veličinami**. Nazýváme je také **stavovými veličinami**. Při změnách stavu soustavy pro ně platí, že jsou pouze funkcí stavu. Jejich změna nezávisí na cestě ze stavu 1 do stavu 2. Změna stavové veličiny lze tedy vyjádřit rozdílem velikosti této veličiny po ději a před dějem $\Delta X = X_2 - X_1$. Mezi stavové veličiny patří mimo jiné tlak, objem, teplota, látkové množství, vnitřní energie a entropie. *molekulární soustava na plyn*

- Veličiny intenzivní** nezávisí na velikosti soustavy. Spojí-li se dvě stejné soustavy, intenzivní veličiny se nezmění. Příkladem takových veličin je teplota a tlak. *→ b: → stejné: stejná hodnota*

- Veličiny extenzivní** závisí na velikosti soustavy. Spojením dvou stejných soustav se tyto veličiny zdvojnásobí. Řadíme mezi ně objem a hmotnost. *→ p, v: E: když kus povít, když spát...*

$$\begin{matrix} p_A \\ V_A \\ T_A \\ m_A \end{matrix} \begin{matrix} A \\ \\ \\ \\ \end{matrix} + \begin{matrix} p_A \\ V_A \\ T_A \\ m_A \end{matrix} \begin{matrix} A \\ \\ \\ \\ \end{matrix} = \begin{matrix} p_A \\ V=2V_A \\ T_A \\ m=2m_A \end{matrix} \begin{matrix} C \\ \\ \\ \\ \end{matrix}$$

Obr.30 Veličiny intenzivní (p, T) a extenzivní (V a m) při spojení dvou stejných soustav A v celkovou soustavu C

Extenzivní veličiny často vhodným postupem převádíme na intenzivní přepočtem na určité jednotkové množství.

- Přepočet na jednotkový objem**

- Látková koncentrace** $c = \frac{n}{V}$ [mol dm⁻³]

Veličinu používáme k vyjádření koncentrace složky v roztoku. Dosadíme-li v čitateli celkové látkové množství směsi, půjde o **látkovou hustotu** soustavy ρ_n .

- Hmotnostní koncentrace** $c_m = \frac{m}{V}$ [kg m⁻³ = g dm⁻³]

Pokud dosazujeme do čitatele hmotnost složky, jde o vyjádření koncentrace. Dosadíme-li však hmotnost soustavy, vyjádříme tím její **hustotu** ρ .

- Přepočet na jednotkovou hmotnost - měrné (specifické) veličiny**

$$X_{\text{spec}} = \frac{X}{m} \text{ [X].kg}^{-1}$$

Příkladem je měrná tepelná kapacita, měrný objem, měrná entalpie atd.

- Přepočet na jednotkové látkové množství - molární veličiny**

$$X_m = \frac{X}{n} \text{ [X].mol}^{-1}$$

Příkladem je molární tepelná kapacita, molární objem, molární entropie atd. Stejně jako molární veličinou je pro chemika molární hmotnost M . Znalost molární hmotnosti umožní přepočet mezi molárními a měrnými veličinami:

$$M = \frac{m}{n} \quad [\text{kg mol}^{-1} = 10^4 \text{g mol}^{-1}]$$

$$X_{\text{spec}} = \frac{X}{m} = \frac{X}{n \cdot M} = \frac{X_{\text{in}}}{M} \quad \text{neboli} \quad X_{\text{in}} = X_{\text{spec}} \cdot M$$

• **Přepočet na relativní vyjádření**

Dělíme zastoupení složky i a zastoupení směsi vyjádřené buď hmotnostmi (hmotnostní zlomek $w_i = \frac{m_i}{m}$), látkovými množstvími (látkový zlomek $x_i = \frac{n_i}{n}$) nebo objemem (objemový zlomek $\phi_i = \frac{V_i}{V}$). Součet příslušných zlomků pro celou soustavu je vždy jedna ($\sum w_i = \sum x_i = \sum \phi_i = 1$).

Rovnováha a děj

Rovnovážný stav nastává v soustavě tehdy, když jsou časové změny stavových veličin nulové. V izolované soustavě se vždy časem ustaví rovnováha. Pro chemiky má velký význam chemická rovnováha, při které nenastávají změny složení soustavy vlivem chemických reakcí. Již v úvodu bylo řečeno, že zkoumáme makroskopické soustavy. Na mikroskopické úrovni i za rovnováhy dochází k protichůdným dějům, jejichž účinky se v makroskopickém měřítku ruší. Uvedenému typu rovnováhy proto říkáme dynamické rovnováha (na rozdíl od statické rovnováhy - například židle stojící na zemi).

Mění-li se alespoň některé stavové veličiny, dochází v soustavě k **ději**. Děj má určitý směr. **Nemění-li se vnější podmínky, směřují děje v soustavě k ustávením rovnováhy.** Toto tvrzení je jedním ze základních postulátů termodynamiky.

Různý způsob provedení určitého děje přináší různé důsledky:

• **Nevratný (ireverzibilní) děj**

Nevratný děj nastává náhlou změnou podmínek, která naruší rovnováhu. Je ukončen ustavením nové rovnováhy. Kdybychom děj chtěli obrátit, bylo by třeba konečným způsobem změnit vnější podmínky. Takto běžně probíhají reálné děje. Zahřejeme-li soustavu s plynem za stálého tlaku o 10°C, vzroste úměrně tomu objem. Během děje je rovnováha porušena.

• **Vratný (reverzibilní) děj**

Průběh vratného děje je způsobován natolik nepatrnými změnami podmínek, že vlastně zůstává zachována rovnováha. Zanedbatelně malou změnou vnějších podmínek lze tak děj zastavit nebo obrátit. Z jednoho stavu do druhého se dostáváme přes nekonečně mnoho rovnovážných stavů. Tento děj je limitním případem reálných dějů, ke kterému se můžeme v praxi obvykle jen blížit. Uskutečnitelné jsou tyto děje zřídka: Mějme za normálního tlaku kádinku se směsí ledu a vody při teplotě 0°C. Stačí nepatrně zvýšit teplotu, a led roztaje nebo nepatrně snížit teplotu, a voda ztuhne v led. Děje jsme obrátili vratným způsobem. Kdybychom ale soustavu zahřáli na 10°C, led by roztál. Převést vodu zpátky v led nelze nepatrnou změnou vnějších podmínek, protože mírným ochlazením zůstane voda v kapalném skupenství. V druhém případě byl děj proveden nevrtně.

Bi: → roztát led

3.2 První věta termodynamická

Celá termodynamika je postavena na šesti postulátech, které dosavadní lidská zkušenost vždy potvrdila. První byl zmíněn v minulé kapitole (směřování soustavy k rovnováze), dalším je tvrzení o extenzivnosti následující popisované veličiny - vnitřní energie. Zbývající postuláty se historicky nazývají věty termodynamické.

Nultá věta termodynamická zní: Má-li soustava A stejnou teplotu jako soustava B a soustava B stejnou teplotu jako soustava C, má soustava A stejnou teplotu jako soustava C. Tvrzením o stejné teplotě soustav míníme, že nedochází k toku tepla z jedné do druhé.

Energii termodynamické soustavy dělíme na vnější a vnitřní.

• **Vnější energie**

Vnější energie zahrnuje kinetickou energii soustavy jako celku (soustava se například pohybuje vůči okolí) a potenciální energii soustavy ve vnějších polích.

• **Vnitřní energie**

Vnitřní energie je energie spojená s pohybem a vzájemným působením částic uvnitř soustavy. Právě touto energií se zabývá termodynamika. Značíme ji symbolem U .

Vnitřní energie je **extenzivní stavová veličina**. Její jednotkou je 1 J. Vztáhneme-li vnitřní energii na 1 mol, dostaneme intenzivní molární vnitřní energii U_m .

Vnitřní energie reálné látky závisí na teplotě, tlaku a velikosti soustavy. Je-li v soustavě obsažen pouze ideální plyn, nezávisí vnitřní energie na tlaku, ale jen na **teplotě** a látkovém množství plynu. Při změnách tlaku a objemu soustavy se totiž mění pouze vzdálenost částic, které se u ideálního plynu navzájem nijak neovlivňují, a vnitřní energie proto na jejich vzájemné poloze nezávisí.

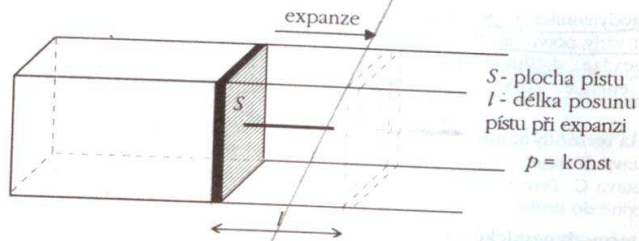
S okolím může soustava vyměňovat energii ve formě **tepla** nebo **práce**. Práce je takový způsob výměny energie, kdy se působením síly posouvá nebo otáčí nějaký soubor částic určitým směrem. Podle interakce mezi soustavou a okolím rozeznáváme různé druhy práce: objemovou, povrchovou, elektrickou a další. Výměna energie s okolím způsobená teplotními rozdíly mezi soustavou a okolím nastává v podobě tepla.

Podle dohody je kladná ta energie, kterou soustava dostává, a záporná ta energie, kterou soustava vydává. Zahříváme-li soustavu a při tom roste její objem, je teplo soustavě dodáváno z okolí, a je proto kladné, ale soustava zvětšováním objemu koná práci, a ta je proto záporná.

Objemová práce W je mechanická práce, při níž se mění objem soustavy. Zvětšování objemu soustavy se nazývá **expanze** a zmenšování objemu soustavy **komprese**. Při expanzi soustava objemovou práci koná, při kompresi objemovou práci přijímá od okolí. Objemová práce může být vyměňována za různých podmínek s různými výsledky. Vztah pro výpočet její velikosti nejsnáze, bez

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

použití vyšší matematiky, odvodíme pro **izobarický děj**. S dalšími vztahy se seznámíme postupně při probírání ostatních dějů.



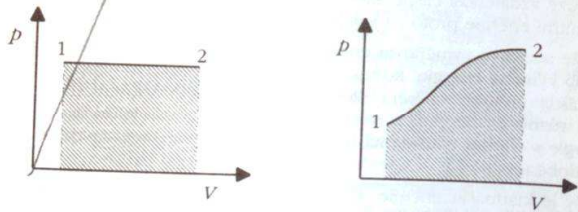
Obr.31 Izobarická expanze v soustavě s pohyblivým pístem

$$W = F \cdot l = p S l = p \Delta V$$

$$W = -p \Delta V$$

Záporné znaménko ve vzorečku je nutné proto, že práci soustava koná, součin $p \Delta V$ je kladný, a konaná práce musí být podle dohody záporná. Kdyby naopak nastala komprese za konstantního tlaku, člen ΔV by byl záporný, protože při kompresi je $V_2 < V_1$. Součin $p \Delta V$ by byl také záporný. Přijímaná práce musí být kladná, proto i zde je třeba doplnit záporné znaménko. Jak je vidět, vztah platí ve stejném tvaru nezávisle na tom, zda jde o expanzi nebo kompresi.

Graficky určíme práci z $p - V$ diagramu. Umíme-li graficky vyjádřit průběh tlaku v závislosti na objemu během cesty ze stavu 1 do stavu 2, odpovídá absolutní velikost objemové práce ploše uzavřené pod křivkou mezi body 1 a 2.



Obr.32 Grafické určení objemové práce u izobarického a u obecného děje

První věta termodynamická je zákon zachování energie uplatněný pro termodynamickou soustavu:

$$\Delta U = Q + W$$

Změna vnitřní energie soustavy se rovná součtu tepla a práce, které projdou stěnami mezi soustavou a okolím.

Na rozdíl od vnitřní energie, tepla a práce nejsou stavové veličiny. Soustavě nemůžeme v určitém okamžiku přiřadit hodnotu práce nebo tepla. Tyto veličiny nejsou funkcí stavu, ale procesu, děje. Jejich hodnoty proto závisí na cestě z jednoho stavu do druhého, tj. na způsobu uskutečnění děje. Změny vnitřní energie lze určit z první věty termodynamické, celkovou hodnotu vnitřní energie reálné soustavy však nelze určit žádným způsobem.

Izotermický děj

Izotermický děj probíhá při konstantní teplotě. Pokud termodynamická soustava obsahuje ideální plyn, je její vnitřní energie určena jen pohybem energií molekul. Ta, jak bylo zdůrazněno, je dána výlučně teplotou, nikoliv tlakem. Z tohoto důvodu je změna vnitřní energie při izotermickém ději s ideálním plynem nulová.

První termodynamickou větu můžeme upravit:

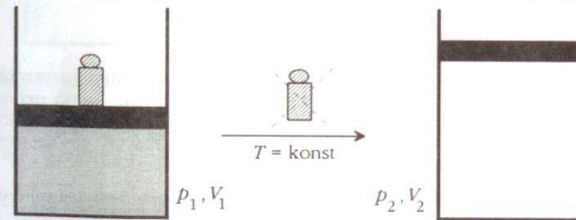
$$\Delta U = Q + W = 0 \Rightarrow Q = -W$$

Tento závěr ve slovní podobě říká, že vykonaná (přijátá) práce se rovná teplu přijatému (odevzdanému) soustavou. Energie dodaná soustavě v jedné formě je paralelně kompenzována energií vydanou v jiné formě.

Při izotermické expanzi objem plynu roste a plyn koná práci na úkor dodaného tepla. Při izotermické kompresi objem plynu klesá. Práce je dodávána z okolí a soustava tam odevzdává teplo.

Izotermická expanze

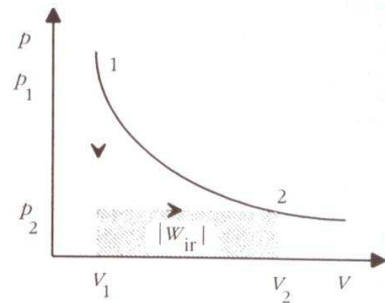
Při nevratném provedení izotermické expanze tlak působící na soustavu náhle klesne na hodnotu p_2 . Při tomto tlaku se zmenší objem z V_1 na V_2 .



Obr.33 Náznorné provedení nevratné izotermické expanze

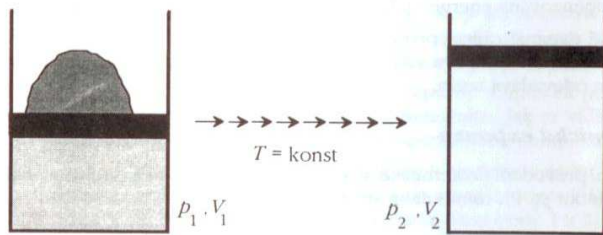
K vyjádření objemové práce lze použít vztahu odvozeného pro izobarický děj (změna nastává při konečném tlaku p_2):

$$W_{ir} = -p_2(V_2 - V_1)$$



Obr.34 Grafické určení práce při nevratné izotermické expanzi

Vratné provedení si představíme jako sled nekonečně malých úbytků tlaku. Z hromádky písku na obrázku odebíráme postupně jednotlivá zrníčka.

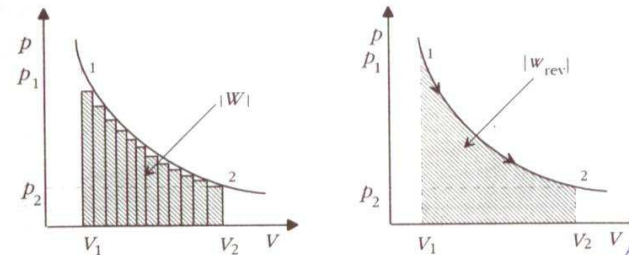


Obr.35 Národní provedení vratné izotermické expanze

Postupujeme po tak nepatrných krocích, že neustále zachováváme rovnovážný stav, kdy musí být splněn Boyleův zákon $pV = \text{konst}$. To znamená, že při expanzi postupujeme po izotermě ze stavu 1 do stavu 2. Při odebírání zrníček z naznačené hromádky by ještě na křivce byly malé schody. Kdyby tyto kousičky byly menší a menší, postupně bychom dospěli ke křivce.

Celková práce v levé části obrázku 36 je součtem dílčích prací při jednotlivých miniexpansích. Tyto práce jsou znázorněny jako plochy úzkých obdélníčků. Na pravém obrázku už jsou obdélníčky tak úzké, že netvoří schody. Práce je určena plochou pod křivkou. Matematicky tomu odpovídá určitý integrál od V_1 do V_2 z $(-p dV)$. Jeho řešením je vztah:

$$W_{\text{rev}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$



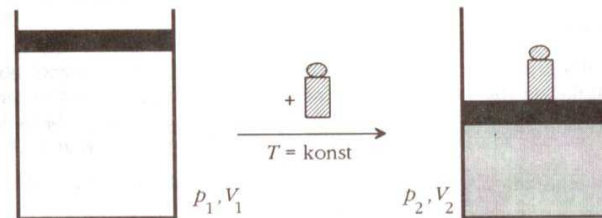
Obr.36 Grafické určení práce při řadě dílčích expanzí a při vratné izotermické expanzi

Izotermická komprese

1. a 2. / 0. potažení / 1. / 2. / 3. / 4. / 5. / 6. / 7. / 8. / 9. / 10. / 11. / 12. / 13. / 14. / 15. / 16. / 17. / 18. / 19. / 20. / 21. / 22. / 23. / 24. / 25. / 26. / 27. / 28. / 29. / 30. / 31. / 32. / 33. / 34. / 35. / 36. / 37. / 38. / 39. / 40. / 41. / 42. / 43. / 44. / 45. / 46. / 47. / 48. / 49. / 50. / 51. / 52. / 53. / 54. / 55. / 56. / 57. / 58. / 59. / 60. / 61. / 62. / 63. / 64. / 65. / 66. / 67. / 68. / 69. / 70. / 71. / 72. / 73. / 74. / 75. / 76. / 77. / 78. / 79. / 80. / 81. / 82. / 83. / 84. / 85. / 86. / 87. / 88. / 89. / 90. / 91. / 92. / 93. / 94. / 95. / 96. / 97. / 98. / 99. / 100.

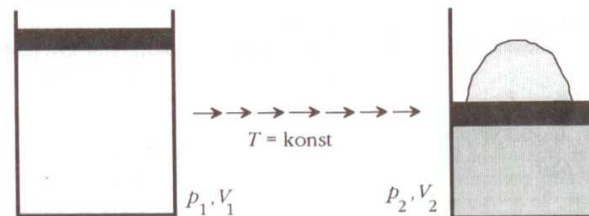
Při nevratném provedení tlak náhle vzrostl na hodnotu p_2 , při které nastala změna objemu z V_1 na V_2 . Proto lze použít vztahu odvozeného pro izobarickou objemovou práci stejně, jako tomu bylo u nevratné expanze:

$$W_{\text{ir}} = -p_2(V_2 - V_1)$$

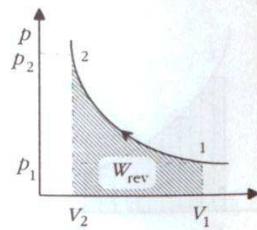
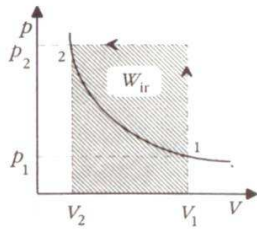


Obr.37 Národní provedení nevratné izotermické komprese

I pro **vratné provedení** provedeme podobnou úvahou jako u expanze. Dostáváme stejné vztahy, neboť plocha pod křivkou vymezená souřadnicemi V_1 a V_2 je v obou případech stejná.



Obr.38 Národní provedení vratné izotermické komprese



Obr.39 Grafické určení práce při nevratné a vratné izotermické kompresi

Pro oba případy platí závěr, že

$$W_{ir} > W_{rev} \quad |W_{ir}| < |W_{rev}|$$

Při expanzi je práce konána soustavou, proto je záporná. V absolutní hodnotě je však vratná práce vykonaná soustavou větší, tedy pro okolí využívající soustavu výhodnější. Při kompresi je práce dodávána okolím do soustavy, proto je kladná. Okolí stojí nevratná komprese více energie než vratná. V obou případech je pro okolí využívající soustavu výhodnější přiblížit se vratnému provedení děje.

Izochorický děj

Izochorický děj probíhá za konstantního objemu soustavy. Je-li v soustavě obsažen pouze ideálně se chovající plyn, lze u něj předpokládat jen objemovou práci (ne například elektrickou, povrchovou a jinou). Pokud se nemění objem této soustavy, nevyměňuje soustava s okolím žádnou práci. První termodynamická věta zní:

$$\Delta U = Q + W \quad W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$$

Teplo, které se při izochorickém ději vyměňuje mezi soustavou a okolím, je rovno **změně vnitřní energie** soustavy. Znamená to, že veškeré teplo dodané soustavě za konstantního objemu je využito k jejímu ohřevu.

Izobarický děj

Při **izobarickém ději** je konstantní tlak. Předpokládáme, že soustava je opět tvořena ideálně se chovajícím plynem. Objemová práce tohoto plynu je vyjádřena vztahem:

$$W = -p \Delta V$$

První termodynamická věta bude pod dosazení za práci znít:

$$\Delta U = Q - p \Delta V$$

Předpokládejme, že soustava přešla izobaricky ze stavu 1 do stavu 2, a dosaďme do předchozí rovnice:

$$U_2 - U_1 = Q - p(V_2 - V_1)$$

$$Q = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$H_2 = U_2 + pV_2 \quad H_1 = U_1 + pV_1$$

$$Q = H_2 - H_1$$

$$Q = \Delta H$$

Teplo, které se při izobarickém ději vymění mezi soustavou a okolím, se rovná **změně entalpie** soustavy. Jednotkou entalpie je 1 J.

Termodynamická veličina **entalpie** je definována vztahem:

$$H = U + pV$$

Jestliže je do soustavy izobaricky dodáváno teplo, mění se na přírůstek entalpie soustavy. Jen část z entalpie tvoří vnitřní energie. Zahříváme-li stejné soustavy izobaricky a izochoricky, ohřeje se daným teplem více soustava zahřívána izochoricky, neboť tímto způsobem se na ohřev využije veškeré dodané teplo.

Tepelné kapacity

Při ohřevu termodynamické soustavy se zajímáme o to, jaké množství tepla je třeba k jejímu zahřátí o určitou teplotu. Údaj, který vyjadřuje množství tepla potřebného k ohřevu soustavy o 1°C, se nazývá **tepelná kapacita soustavy K**.

Protože tepelná kapacita soustavy je extenzivní veličinou, je účelné vztáhnout tepelnou kapacitu na určitou jednotkovou množství látky, buď na 1 mol nebo 1 kg. Získanou molární kapacitu značíme C_m a měrnou kapacitu c nebo C_{spec} .

- Molární tepelná kapacita** C udává množství tepla potřebného k ohřátí 1 molu látky o 1°C.
- Měrná tepelná kapacita** c je množství tepla potřebného k ohřátí 1 kg látky o 1°C.

$$K = \frac{Q}{\Delta T} \quad C = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T} \quad c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T} \quad (\text{J K}^{-1}, \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}, \text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1})$$

Zvláště při ohřevu plynu záleží na tom, zda je veškeré teplo využito na ohřev plynu (izochorický děj) nebo zda dodané teplo vede k růstu entalpie, kdy část tepla ohřívá plyn a druhá část koná objemovou práci (izobarický děj). Proto rozlišujeme všechny předchozí tepelné kapacity jako izobarické nebo izochorické:

- Izobarické tepelné kapacity** - izobaricky dodané teplo způsobí růst entalpie, což můžeme v definicích uplatnit.

$$K_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad C_p = \frac{1}{n} \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad c_p = \frac{1}{m} \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

- Izochorické tepelné kapacity** - izochoricky dodané teplo způsobí růst vnitřní energie, jejíž změnu můžeme rovněž v definicích použít na místě tepla.

$$K_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad C_v = \frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad c_v = \frac{1}{m} \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

*hna s klasifikací látek
zahřívání na vodní lázeň
→ srovnání natřítka...
pode
olej
temperaturou lázeň
pro srovnání
pro účel*

*→ větší hřp.
→ menší hřp.
(voda - udání kapotinu → větší
chlazení, ale stále
nekončí, ale a je končí (50%
středovými) (p - 50% končí na
pro účel)*

U ideálního plynu tepelná kapacita nezávisí na teplotě. U reálných látek tepelné kapacity na teplotě závisí, což znamená, že například jiné množství tepla je zapotřebí pro ohřev stejné soustavy z 0 na 1°C a jiné z 80 na 81°C. Pro nepříliš velké teplotní intervaly můžeme použít **střední tepelné kapacity** \bar{C}_p, \bar{C}_v . U reálných plynů, v širších intervalech teplot zhruba od 25°C do 1300°C, je nutné uvažovat místo střední hodnoty skutečnou závislost tepelné kapacity na teplotě, která se uvádí jako mnohočlen ve tvaru:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2}$$

Parametry a, b, c, d a e charakterizují určitý plyn.

Porovnáme-li izobarický a izochorický ohřev, víme již, že účinnější je ohřev izochorický. Menší spotřeba tepla na ohřev o 1°C u izochorického děje znamená, že izochorická tepelná kapacita musí být u plynu menší než izobarická. Porovnejme C_p a C_v ideálního plynu:

$$C_p = \frac{1}{n} \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad \Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + \Delta(pV)$$

Podle stavové rovnice ideálního plynu $pV = nRT$. Jestliže nastane změna ze stavu 1 do stavu 2, pro stavy 2 a 1 platí:

$$p_2 V_2 = nRT_2$$

$$p_1 V_1 = nRT_1$$

Odečteme-li druhou rovnici od první, dostaneme:

$$p_2 V_2 - p_1 V_1 = nRT_2 - nRT_1$$

$$\Delta(pV) = nR\Delta T$$

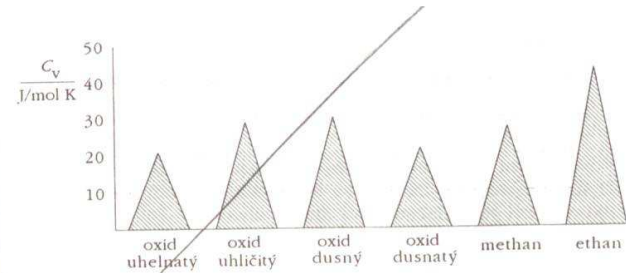
Výsledek dosadíme do rovnice pro rozdíl tepelných kapacit:

$$C_p - C_v = \frac{\Delta(pV)}{n\Delta T} = \frac{nR\Delta T}{n\Delta T} = R$$

$$C_p - C_v = R \quad \text{Mayerův vztah}$$

Rozdíl molární izobarické a molární izochorické tepelné kapacity ideálního plynu je roven molární plynové konstantě.

V kinetické teorii jsme odvodili pro ideální plyn střední molární kinetickou energii jedné molekuly $\epsilon = \frac{1}{2}kT$. Po vynásobení Avogadrovou konstantou obdržíme hodnotu $E_m = \frac{1}{2}RT$, která je vnitřní energií 1 molu ideálního plynu při teplotě T . Vzroste-li teplota o jednotku při stálém objemu, zvýší se vnitřní energie o $\frac{1}{2}R$. Z toho vyplývá, že molární tepelná kapacita ideálního plynu $C_v = \frac{5}{2}R$. Tato hodnota nezávisí na teplotě. Uvedený výraz je použitelný pro jednoatomové plyny, jakými jsou helium, neon nebo argon. Pro ideálně se chovající plyny s dvouatomovými molekulami (vodík, kyslík) je hodnota $C_v = \frac{5}{2}R$.



Obr. 40 Molární izochorické tepelné kapacity některých plynů

Adiabatický děj $\rightarrow ka^2$ termoska

Adiabatický děj probíhá v tepelně izolovaných soustavách. Energie s okolím může být vyměňována jen ve formě práce.

První termodynamická věta pro adiabatický děj:

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$$

Pro výpočet práce při adiabatickém ději vyjdeme z první věty termodynamické a z definice izochorické molární tepelné kapacity ideálního plynu:

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{\Delta U}{\Delta T} \Rightarrow W = nC_v \Delta T$$

Práce se při expanzi koná na úkor vnitřní energie, proto klesá v soustavě teplota.

Změny teploty, tlaku a objemu při adiabatických dějích popisují **Poissonovy rovnice**.

$$pV^\kappa = \text{konst}$$

Poissonova rovnice pro p a V

Vztahy mezi T a V a mezi T a p odvodíme s využitím stavové rovnice ideálního plynu $pV = nRT$:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$\frac{nRT}{V} V^\kappa = \text{konst}$$

$$TV^{\kappa-1} = \text{konst}'$$

Poissonova rovnice pro T a V

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$p \left(\frac{nRT}{p} \right)^\kappa = \text{konst}$$

$$p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{konst}$$

Poissonova rovnice pro p a T

$$p^{\frac{1}{\kappa}} \cdot T = \text{konst}''$$

Poissonova konstanta κ (kapa) je podílem molární izobarické a molární izochorické nebo měrné izobarické a měrné izochorické tepelné kapacity daného plynu:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{c_p}{c_v}$$

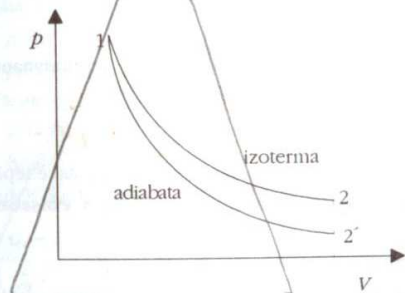
Pro jednoatomové ideální plyny má Poissonova konstanta hodnotu 1,67 a pro dvouatomové 1,40. Tyto hodnoty lze získat z tepelných kapacit a Mayerova vztahu. Uvedeme si odvození pro jednoatomový ideální plyn:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{\frac{3}{2}R + R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} \doteq 1,67$$

Průběh **adiabaty** je vyjádřen Poissonovou rovnicí pro p a V , odkud:

$$p = \frac{\text{konst}}{V^\kappa}$$

Vzhledem k tomu, že κ je větší než 1, musí s rostoucím objemem tlak klesat rychleji při ději adiabatickém než při ději izotermickém.



Obr. 41 Porovnání průběhu izotermny a adiabaty při expanzi ze stejného výchozího stavu

Cvičení

- 1 a) Jakou práci vykoná 10 l ideálního plynu při izotermické vratné expanzi na 100 l? Expanzi se plyn vrátí na normální podmínky. b) Vypočítejte práci pro nevratný průběh děje a obě práce porovnejte.
- 2 Kolik tepla je nutno dodat 150 g kyslíku k zahřátí z 20°C na 120°C a) při konstantním objemu, b) při konstantním tlaku?
- 3 Jakou práci musíme vynaložit na stlačení 80,64 g vodíku na pětinašobný tlak izotermickou vratnou kompresí při teplotě 27°C?
- 4 100 l dusíku bylo izochoricky zahřáto z 15°C na 365°C. Původní tlak byl 100 kPa. a) Jaký je výsledný tlak? b) Jak se změnila vnitřní energie soustavy? Předpokládejme ideální chování.

- 5 Jak velkou práci vykoná 1 kg oxidu siřičitého o teplotě 30°C, zvětší-li svůj objem o polovinu a) izotermickou vratnou expanzí, b) izobarickou expanzí? c) Kolik tepla soustava spotřebuje při izobarické expanzi? Předpokládejme ideální chování.
- 6 Vypočítejte změnu entalpie 20 l plynné směsi o složení $x(\text{CO}_2)=0,65$ a $x(\text{CO})=0,35$ při izobarickém zahřátí ($p=100$ kPa) z 30 na 100°C.
- 7 V železném kotli o hmotnosti 400 kg se má ohřát 500 kg vody z 15°C na 100°C. Kolik tepelné energie je k tomu zapotřebí, je-li v tomto teplotním intervalu střední měrná tepelná kapacita vody 4,192 kJ K⁻¹ kg⁻¹ a železa 0,465 kJ K⁻¹ kg⁻¹.
- 8 Ze známé hodnoty tepelné kapacity C_p vypočítejte hodnoty C_v , c_p a c_v pro a) vodík, b) dusík, c) kyslík.
- 9 Kolik studené vody o teplotě 15°C se musí přidat k 10 litrům vody 65°C teplé, aby vznikla lázeň o teplotě právě 50°C?
- 10 Do Dewarovy nádoby obsahující 200 g vody 18°C teplé byl přidán platínový plíšek o hmotnosti 11,86 g vyhřátý na 153°C. Teplota vody tím stoupla na 18,25°C. Vypočítejte měrnou tepelnou kapacitu platiny, činí-li měrná tepelná kapacita vody 4,187 kJ K⁻¹ kg⁻¹.
- 11 Vypočítejte práci, kterou vykoná argon při adiabatické expanzi z tlaku 1 MPa na 0,1 MPa. Počáteční objem plynu při teplotě 273 K je 5 dm³. κ určete z tepelných kapacit.
- 12 Kolik práce je třeba vynaložit na adiabatickou kompresi 1 kg vodíku ze 100 kPa na 500 kPa při počáteční teplotě 25°C? κ určete z tepelných kapacit.
- 13 Tlak plynu ($\kappa=1,40$) se adiabatickou expanzí snížil 10 krát. Kolikrát se zvýšil jeho objem?
- 14 Plyn byl adiabaticky stlačen na 20% původního objemu. Teplota před kompresí byla 10°C. $\kappa=1,67$. a) Jaká teplota bude po kompresi? b) Jaký bude konečný tlak, byl-li počáteční tlak 100 kPa? c) Jaký by byl konečný tlak při izotermickém provedení děje?