

**MASARYKOVA UNIVERZITA**

**PEDAGOGICKÁ FAKULTA**

katedra chemie

**Studijní materiál pro předmět fyzikální chemie  
se zaměřením na  
termodynamiku, fázové a chemické rovnováhy**

*Příloha diplomové práce*

Brno 2012

Vedoucí práce:  
doc. Mgr. Hana Cídllová, Dr.

Autor práce:  
Bc. Libuše Valentová



# Obsah

Předmluva.....	4
2. Termodynamika.....	5
2.1 Základní pojmy termodynamiky.....	5
2.1.1 Termodynamické soustavy.....	5
2.1.2 Stavové veličiny.....	7
2.1.3 Termodynamická rovnováha.....	8
2.2 Základní postuláty termodynamiky.....	8
2.2.1 Směrování soustavy k rovnováze.....	8
2.2.2 Vnitřní energie jako extenzivní veličina.....	9
2.2.3 Nultá věta termodynamická.....	9
2.2.4 První věta termodynamická.....	10
2.2.5 Druhá věta termodynamická.....	21
2.2.6 Třetí věta termodynamická.....	28
2.3 Chemický potenciál.....	30
2.3.1 Definice chemického potenciálu.....	30
2.3.2 Význam chemického potenciálu.....	31
2.3.3 Vztahy pro výpočet chemického potenciálu.....	32
2.4 Kalorimetrie.....	35
2.4.1 Experimentální vybavení.....	35
2.4.2 Výpočetní vztahy.....	37
3. Fázové rovnováhy.....	39
3.1 Podmínky rovnováhy v heterogenní soustavě.....	39
3.2 Fázové diagramy.....	40
3.2.1 Jednosložkové soustavy.....	40
3.2.2 Dvousložkové soustavy.....	44
3.2.3 Třísložkové soustavy.....	52
4. Chemické rovnováhy.....	58
4.1 Podmínky ustálení chemické rovnováhy.....	58
4.2 Rovnovážná konstanta.....	58
4.3 Afinity $\bar{A}$ chemické reakce.....	58
4.4 Van't Hoffova reakční izoterma:.....	59
4.5 Rovnováha v heterogenní reakční soustavě.....	59
4.6 Ovlivnění chemické rovnováhy (Le Chatelierův-Braunův princip).....	59
4.6.1 Vliv teploty.....	60
4.6.2 Vliv tlaku.....	60
4.6.3 Vliv počátečního složení reakční směsi.....	60
Seznam obrázků.....	61
Použité informační zdroje.....	62

## Předmluva

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

Studijní pomůcka obsahuje podklady pro následující oblasti fyzikální chemie:

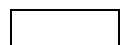
1. Skupenské stavy
2. Termodynamika
3. Fázové rovnováhy
4. Chemické rovnováhy
5. Reakční kinetika
6. Elektrochemie
7. Disperzní soustavy
8. Optické metody

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

Předem děkujeme.

Autoři

### Formální poznámky k textu:



Důležitý vzorec nebo zákon určený k zapamatování.



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

[p]

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

## 2. Termodynamika

Termodynamika je věda, která 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:

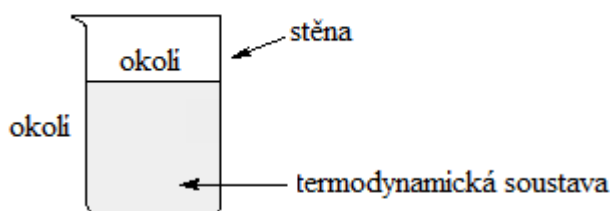
- energetická bilance probíhajících dějů
- uskutečnitelnost chemických dějů
- problematika rovnovážných stavů

Protože však porozumění chování čistých látek a jejich směsí bez probíhajících chemických dějů je pro chemika také důležité (např. využití v separačních metodách, zabývá se i chemická termodynamika také aplikacemi termodynamiky na fázové chování látek a na fázové rovnováhy.

### 2.1 Základní pojmy termodynamiky

#### 2.1.1 Termodynamické soustavy

Předmětem zájmu termodynamiky je *termodynamická soustava* (nazývaná též *system*). Je to část prostoru obsahující zkoumané látky. Vně systému (za skutečnými nebo pomyslnými stěnami) se nachází zbytek světa, tzv. *okolí*.



Obr. 2. 1 :Termodynamická soustava a okolí.

Podle vztahu soustavy a okolí dělíme soustavy na:

- **Otevřené soustavy**

Stěny otevřených soustav umožňují výměnu látky i energie s okolím (např. otevřená kádinka s vodou; jiným příkladem mohou být živočichové: přijímají potravu, vylučují nepotřebné látky, produkují teplo a vydávají je do okolí.)

- **Uzavřené soustavy**

Stěny uzavřených soustav nepropouštějí látku. S okolím vyměňují jen energii (např. uzavřená baňka s vodou nebo uzavřená konzerva – její obsah lze zahřát nebo ochladit, ale ne ho vyjmout nebo k němu něco přidat)

- **Izolované soustavy**

Izolované soustavy s okolím nevyměňují ani látky ani energii (např. uzavřená Dewarova nádoba)

**Fáze** je část soustavy, která má v celém svém objemu stejné vlastnosti chemické i fyzikální. Na tvaru a velikosti částic nezáleží. Každá fyzikálně nebo chemicky odlišná, homogenní a mechanicky oddělitelná část soustavy představuje samostatnou fázi.

Podle **počtu fází** se dělí soustavy na:

- **Homogenní soustavy**

Jsou tvořené jedinou fází. Vlastnosti takové soustavy jsou všude stejné nebo se spojitě plynule mění (např. vzduch, roztok etanolu ve vodě).

- **Heterogenní soustavy**

Heterogenní soustavy obsahují dvě nebo více fází, mezi nimiž je ostré fázové rozhraní neboli mezifázi. Na něm se mění vlastnosti skokem (např. směs kapalné vody a ledu, písek, směs sazí a diamantů).

**Složka** je část soustavy, kterou lze bez vyvolání chemických reakcí ze systému odizolovat. Podle počtu složek dělíme soustavy na **jednosložkové** a **vícisložkové**.

*Příklad:*

*Bylo smícháno 1 mol plynného amoniaku, 1 mol plynného chlorovodíku a 4 mol pevného chloridu amonného. Kolik složek má vzniklá soustava?*

Řešení:

Amoniak a chlorovodík v poměru 1:1 lze připravit z chloridu amonného:  $\text{NH}_4\text{Cl} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$ . Jedinou složkou soustavy je tedy chlorid amonný

*Příklad:*

*Bylo smícháno 1 mol plynného amoniaku, 2 mol plynného chlorovodíku a 4 mol pevného chloridu amonného. Kolik složek má vzniklá soustava?*

Řešení:

Amoniak a chlorovodík v poměru 1:2 nelze připravit pouze rozkladem chloridu amonného, proto má soustava 2 složky.

*Příklad:*

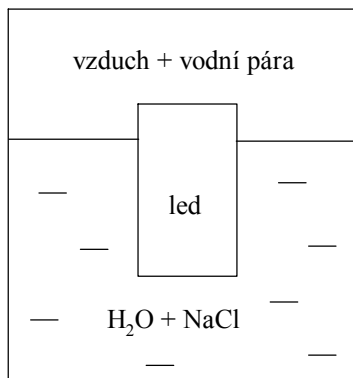
*Bylo smícháno 1 mol uhličitanu vápenatého, 1 mol oxidu uhličitého a 1 mol vody. Kolik složek má vzniklá soustava?*

Řešení:

$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  lze připravit z hydrogenuhličitanu vápenatého  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . Soustava má tedy jednu složku.

Podle *počtu složek* může být fáze **čistá** (1 složka) nebo **směsná** (více složek).

Příklad: Popište systém a určete čistou a směsnou fázi.



Obr. 2. 2: Určení fází a složek.

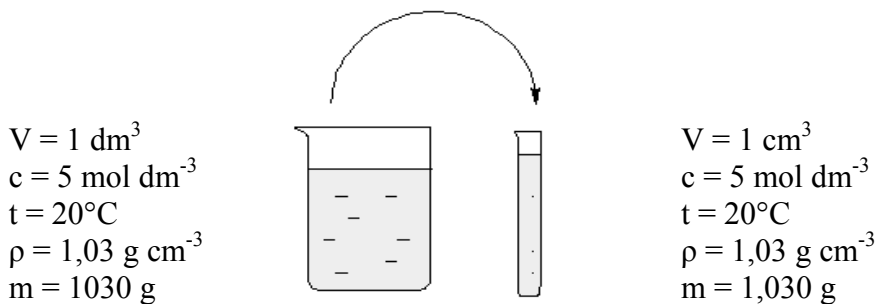
Řešení: Jedná se o vícesložkovou heterogenní soustavu. Jediná čistá fáze je led. Soustava obsahuje dvě směsné fáze, a to vzduch s vodní párou a  $\text{H}_2\text{O}$  s  $\text{NaCl}$ .

### 2.1.2 Stavové veličiny

Stav soustavy je určen souhrnem jejích vlastností a je popsán tzv. **stavovými veličinami**. Jejich hodnota závisí jen na stavu soustavy a nezávisí na způsobu, jak se soustava do daného stavu dostala (např. teplota, tlak, objem, látkové množství). Stavové veličiny dělíme na **intenzivní** a **extenzivní**.

- Extenzivní vlastnosti** (např. hmotnost, objem, celková energie), mají aditivní charakter, to znamená, že jejich hodnota se dá určit jako součet příspěvků jednotlivých částí soustavy. Hodnota extenzivních veličin závisí na látkovém množství.
- Intenzivní vlastnosti** (např. tlak, teplota, hustota, koncentrace, molární objem) nemají aditivní charakter a nezávisí na látkovém množství.

Rozdíl mezi intenzivními a extenzivními veličinami si můžeme představit takto (Obr. 2.3): Předpokládejme, že máme velkou kádinku plnou roztoku. Z kádinky část tohoto roztoku odlijeme do zkumavky. Ty vlastnosti, které bude mít roztok v obou nádobách stejné (koncentrace, hustota, teplota), nazýváme *intenzivní*. Ty vlastnosti, které se budou lišit (objem, hmotnost), nazýváme *extenzivní*.



Obr. 2. 3: Znázornění rozdílu mezi intenzivními a extenzivními veličinami.

Pokud se alespoň jedna stavová veličina mění, hovoříme o *termodynamickém ději* (expanze plynu, rozpouštění soli, hoření uhlí).

Často realizujeme termodynamický děj tak, aby některá proměnná zůstala během děje konstantní. Zjednoduší se tím teoretické výpočty i výklad pozorovaných jevů. Podle toho, která z proměnných zůstává stálá, rozlišujeme následující termodynamické děje:

**izotermické** – při stálé teplotě,  $T$

**izobarické** – při stálém tlaku,  $p$

**izochorické** – při stálém objemu,  $V$

**adiabatické** – soustava nevyměňuje s okolím teplo,  $Q$

### 2.1.3 Termodynamická rovnováha

Termodynamická rovnováha je stav, kdy se stavové veličiny z makroskopického hlediska nemění. Termodynamický děj běží i v rovnováze, avšak změny probíhají v obou směrech a jsou velmi malé. Změny probíhají obousměrně v průměru stejnou rychlostí.

Termodynamický děj probíhá ze stavu počátečního do stavu, v němž se s časem nemění ani složení ani ostatní termodynamické vlastnosti soustavy – do stavu rovnováhy.

Do rovnovážného stavu se může soustava dostat dvojným způsobem.

- Dějem **reverzibilním (vratným)**, kdy soustava prochází řadou dějů nekonečně blízkých rovnovážnému stavu; nebo
- **ireverzibilním (nevratným)**. Při reverzibilním ději probíhá přechod z počátečního do konečného velmi pomalu a trvá (teoreticky) nekonečně dlouhou dobu. Ve kterémkoliv stadiu lze děj obrátit a převést soustavu zpět do počátečního stavu. Při ireverzibilním (nevratném) ději se soustava dostává do rovnováhy poměrně rychle, přechod z počátečního stavu do konečného probíhá v konečném čase. V soustavě, resp. v jejím okolí, dochází však k trvalým změnám, které nelze obrácením děje odstranit.

## 2.2 Základní postuláty termodynamiky

Celá termodynamika je postavena na šesti postulátech, které dosavadní lidská zkušenost vždy potvrdila. První je směřování soustavy k rovnováze, dalším je tvrzení o extenzivnosti vnitřní energie. Zbývající postuláty se historicky nazývají věty termodynamické.

### 2.2.1 Směřování soustavy k rovnováze

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 ustavení rovnováhy.

Toto tvrzení je jedním ze základních postulátů termodynamiky.



## 2.2.2 Vnitřní energie jako extenzivní veličina

### 2.2.2.1 Zavedení vnitřní energie

Hermann von Helmholtz (1847) každé soustavě připsal určitý obsah energie  $U$ . Ta může být různé povahy (např. translační energie pohybujících se molekul plynu), nepočítá se však do ní potenciální a kinetická energie, která souvisí s polohou a pohybem soustavy jako celku v prostoru. Takto vymezená energie  $U$  se nazývá **vnitřní energie**. Je funkcí pouze stavu soustavy, je určena stavovými veličinami. Především jsou to parametry  $p$ ,  $V$ ,  $T$ , ale mohou to být další, jestliže na systém působí také jiné síly, např. elektrická nebo magnetická. K vnitřní energii soustavy přispívají energie např. translačního pohybu molekul, rotačního pohybu molekul, vibrační energie atomů ve vazbách, elektronů excitovaných elektronových stavů atomů a molekul.

Vnitřní energie je extenzivní stavová veličina. Její jednotkou je 1 J. Vztáhneme-li vnitřní energii na 1 mol, dostaneme intenzivní veličinu molární energii  $U_m$  (kap. 2.1.2)

### 2.2.2.2 Stavové funkce

Veličiny, jejichž hodnota obdobně jako vnitřní energie závisí pouze na stavu systému (např. vnitřní energie, entalpie, Gibbsova energie, entropie), se nazývají *stavové funkce* nebo *termodynamické potenciály*. Jestliže se stav soustavy změní, změní se i hodnoty stavových funkcí, a to nezávisle na tom, jakým způsobem se systém z původního do konečného stavu dostal. Existují-li různé cesty, po kterých soustava může přejít z výchozího stavu do konečného, je změna stavové funkce vždy stejná. Tyto změny stavových funkcí můžeme měřit. Nemůžeme však ani měřit, ani počítat absolutní hodnoty stavových funkcí, tedy ani hodnotu vnitřní energie. Není totiž možno přesně zjistit, jaká množství energie obsahují molekuly, atomová jádra, elektrony apod.

Poněkud zvláštní postavení mezi stavovými funkcemi zaujímá entropie, jejíž absolutní hodnotu sice není možné změřit, ale je možné ji spočítat s využitím třetí věty termodynamické.

## 2.2.3 Nultá věta termodynamická

Jsou-li dvě různá tělesa A a B v tepelné rovnováze (mají stejnou teplotu) s tělesem třetím C, potom jsou v tepelné rovnováze i navzájem. Zapsáno triviálním symbolikou:

Jestliže  $T_A = T_C$  a  $T_B = T_C$ , potom platí též  $T_A = T_B$

Tento empirický fakt má zásadní význam pro měření teploty. Na základě nulté věty termodynamické je možné zvolit třetí těleso jako standard (teploměr) a pomocí standardu porovnávat teploty jiných těles, aniž by tato tělesa byla v přímém styku.

### 2.2.4 První věta termodynamická

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

**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.

Dodané teplo  $Q$  a dodaná práce  $W$  zvyšují vnitřní energii systému  $U$ .

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

$$\Delta U = Q + W$$

Slovy lze první větu termodynamickou formulovat takto: Zvýšení vnitřní energie soustavy  $\Delta U$  je rovno součtu tepla  $Q$  dodaného soustavě a práce  $W$  vykonané vnějšími silami (okolím) na soustavě.

V diferenciálním tvaru je 1. věta termodynamická formulovaná vztahem:

$$dU = dQ + dW$$

kde  $dU$  je diferenciální přírůstek vnitřní energie soustavy,  $dQ$  je diferenciál tepla dodaného soustavě,  $dW$  je diferenciál práce vykonané vnějšími silami na soustavě.

Na rozdíl od vnitřní energie, teplo 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 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.

#### 2.2.4.1 Enthalpie

Chemické reakce velmi často probíhají za konstantního tlaku (atmosférického). Tato situace je natolik častá, že pro usnadnění fyzikálně-chemických výpočtů byly základní termodynamické vztahy upraveny pro tento speciální případ (izobarický děj) a byla pro tento děj zavedena termodynamická veličina nazývaná **enthalpie**.

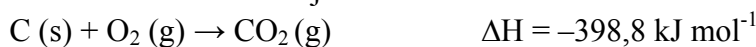
Teplo, které při izobarickém ději dodá okolí soustavě, se rovná přírůstku entalpie soustavy.

Jednotkou entalpie je 1 J.

Pokud je změna entalpie při určitém izobarickém ději kladná, pak ze slovní definice entalpie plyne, že soustava teplo přijímá a že se jedná o **endotermní děj**. Pokud je změna

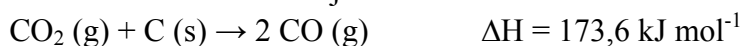
enthalpie při určitém izobarickém ději záporná, pak z definice enthalpie plyne, že soustava teplo odevzdává do okolí a že se jedná o **exotermní děj**.

Příkladem exotermické reakce je hoření uhlíku:



Jiný exotermní děj je neutralizace nebo ředění kyselin.

Typickou endotermickou reakcí je redukce oxidu uhličitýho uhlíkem:



Jiným příkladem endotermních dějů může být rozpouštění NaCl v ledové tříšti (samovolné ochlazování této směsi po vzájemném smísení jejích složek je principem tzv. chladicích směsí).

Enthalpie je termodynamická funkce (viz. 2.2.2).

Je závislá pouze na termodynamických stavových podmínkách.

Při jejím zavedení vycházíme z první věty termodynamické v diferenciálním tvaru:

$$\boxed{dU = dQ - dW} \quad (2.1)$$

$dU$  ... přírůstek vnitřní energie soustavy

$dQ$  ... teplo dodané soustavě

$dW$  ...práce vykonaná vnějšími silami na soustavě

Velikost práce vykonané soustavou  $W$  vypočteme podle vztahu

$dW = pdV$ , přičemž platí

$$W = -W^*$$

Proto  $dW = -pdV$ , což dosadíme do (2.1)

$$dU = dQ - pdV \quad (2.2)$$

Protože předpokládáme, že děj probíhá za konstantního tlaku (izobaricky), je změna tlaku nulová a proto také

$$dp = 0$$

Z toho důvodu má nulovou hodnotu součin objemu a změny tlaku

$$Vdp = 0$$

Tuto nulovou hodnotu můžeme odečíst od pravé strany rovnice (2.2) za předpokladu, že tlak je konstantní, což zapíšeme [p]:

$$dU = dQ - pdV - Vdp \quad [p]$$

toto můžeme upravit na tvar

$$dU = dQ - (pdV + Vdp) \quad [p] \quad (2.3)$$

Podle pravidel diferenciálního počtu platí

$$pdV + Vdp = d(pV)$$

což dosadíme do (2.3):

$$dU = dQ - d(pV) \quad [p] \quad (2.4)$$

Ze vztahu (2.4) nyní vyjádříme diferenciál tepla přijatého soustavou:

$$dQ = dU + d(pV) \quad [p]$$

a zavedeme substituci

$$dQ [p] = dH$$

vyjadřující fakt, že teplo přijaté soustavou při izobarickém ději je nazváno *enthalpie*:

Dostaneme výraz

$$\boxed{dH = dU + d(pV)}, \text{ resp. } H = U + pV$$

což je definiční vztah pro enthalpii.

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

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

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

### 2.2.4.2 Tepelná kapacita a molární tepelná kapacita

Údaj, který vyjadřuje množství tepla potřebného k ohřevu soustavy o  $1^\circ\text{C}$ , se nazývá **tepelná kapacita soustavy C** ( $\text{J K}^{-1}$ ). Protože tepelná kapacita soustavy je extenzivní veličinou, je účelné vztáhnout ji na určité jednotkové množství látky, buď na 1 mol – pak hovoříme o molární tepelné kapacitě  $C_m$  ( $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) nebo 1 kg – pak hovoříme o měrné tepelné kapacitě  $c$  ( $\text{J K}^{-1}\text{kg}^{-1}$ ).

**Molární tepelná kapacita**  $C_m$  udává množství tepla potřebného k ohřátí 1 mol látky o  $1^\circ\text{C}$ .

**Měrná tepelná kapacita**  $c$  je množství tepla potřebného k ohřátí 1 kg látky o  $1^\circ\text{C}$ .

Zvláště při ohřevu plynu záleží na tom, zda je veškeré teplo využito na ohřev plynu (izochorický děj) nebo zda část tepla ohřívá plyn a zbytek koná objemovou práci (izobarický děj). Proto rozlišujeme všechny předchozí tepelné kapacity podle podmínek (za konstantního objemu, za konstantního tlaku).

Z výše uvedených důvodů je tepelná kapacita za konstantního tlaku  $C_p$  vždy větší než tepelná kapacita za konstantního objemu  $C_v$ .

**Tepelné kapacity  $C_p$ ,  $C_v$ :**

a) **tepelná kapacita za konstantního tlaku** je definovaná\* vztahem:

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Protože podle definice entalpie je teplo  $Q$  přijaté soustavou při izobarickém ději rovno entalpii  $H$ .

b) **tepelná kapacita za konstantního objemu** je definovaná vztahem:

$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- 1) Protože je uvažována první věta termodynamická, platí  $dU = dQ + dW$
- 2) Pro práci vykonanou vnějšími silami platí  $dW = -pdV$
- 3) Protože  $dV = 0$  je  $dW = -pdV = 0$
- 4) Protože podle  $dU = dQ + dW$ , kde  $dW = 0$ , je pro izochorický  $dU = dQ$ .

**Molární tepelné kapacity  $C_{pm}$ ,  $C_{vm}$**  vycházejí z výše zavedených veličin  $C_p$ ,  $C_v$ , ale jsou vztaženy na 1 mol látky. Platí pro ně†

$$C_{pm} = \frac{C_p}{n} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p, \text{ resp. } C_{vm} = \frac{C_v}{n} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V, \text{ kde } n \text{ je látkové množství.}$$

**Mezi tepelnými kapacitami platí vztahy:**

$$C_{pm} - C_{vm} = R (= 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}; \text{ molární plynová konstanta})$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} = \kappa,$$

kde symbolem  $\kappa$  je značena Poissonova konstanta, vystupující např. ve vztahu  $pV^\kappa = \text{konst.}$  popisujícím chování ideálního plynu při adiabatickém ději.

\* V uvedených vztazích je použita symbolika diferenciálního počtu: Znak  $\partial$  je symbol pro parciální derivaci, písmena uvedená vpravo dole za závorkami uzavírajícími parciální derivace označují veličiny, které se při derivování mají pokládat za konstantní.

† Symbolem  $m$  zapsaným jako index vpravo dole k symbolu extenzivní veličiny jsou ve studijním materiálu značeny tzv. molární veličiny, tj. veličiny vztažené na látkové množství 1 mol, např. molární vnitřní energie  $U_m$ , molární entalpie  $H_m$ , molární objem  $V_m$ , molární entropie  $S_m$  a další, zavedené vztahy ( $n$  je látkové množství):

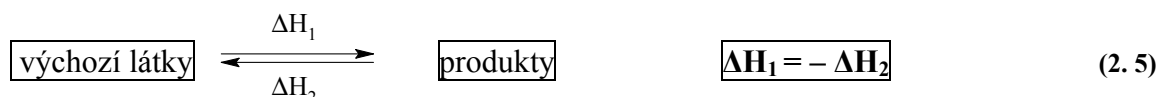
$$U_m = \frac{U}{n} \quad H_m = \frac{H}{n} \quad V_m = \frac{V}{n} \quad S_m = \frac{S}{n}$$

## 2.2.4.3 Termochemické zákony

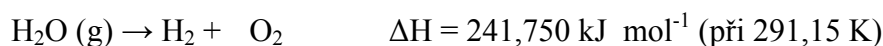
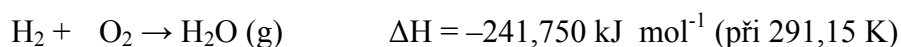
**První termochemický zákon**

První termochemický zákon formulovali v roce 1780 Antoine Lavoisier a Pierre Laplace.

Reakční teplo dané reakce a reakční teplo téže reakce, probíhající za stejných podmínek opačným směrem, je až na znaménko stejné.



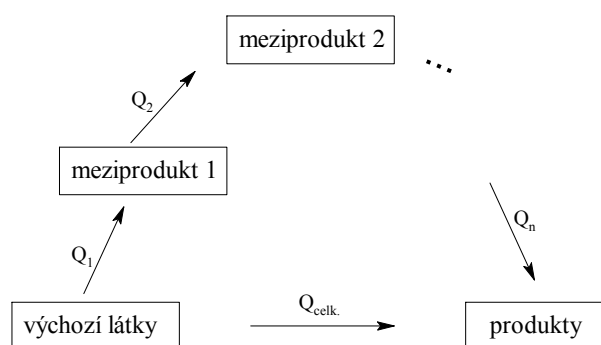
Například:

**Druhý termochemický zákon**

Tento zákon, dříve nazývaný *zákon konstantního součtu tepel*, říká:

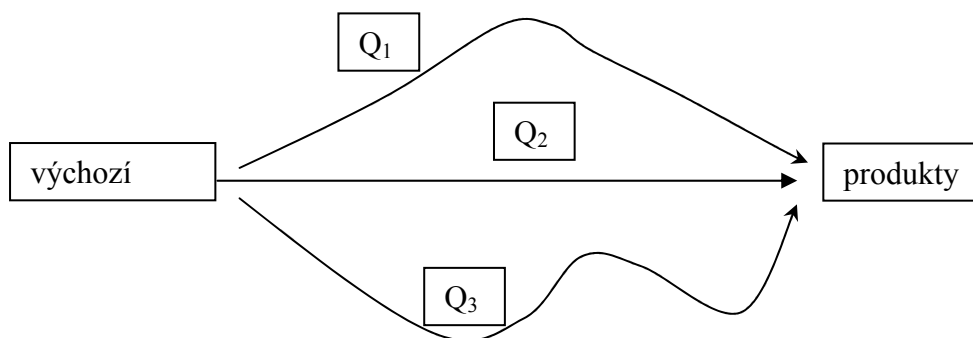
Pokud se reakce uskuteční jako sled několika reakčních kroků, pak standardní reakční entalpie celkového děje je součtem standardních reakčních entalpií dílčích kroků, na které byly původní reakce rozdělena.

Dnes je tento zákon znám pod označením **druhý termochemický zákon** nebo též **Hessův zákon**, a obvykle bývá formulován mírně odlišně:



$$\boxed{Q_{\text{celk}} = \sum_{i=1}^n Q_i}$$

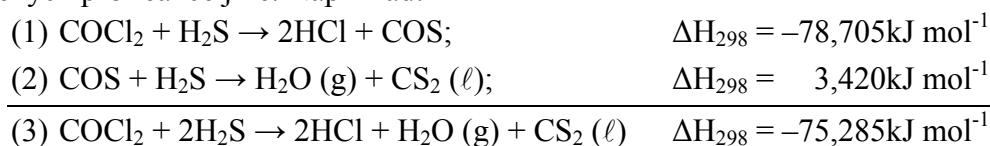
Celkový tepelný efekt chemické reakce je stejný pro všechny cesty od výchozích látek k produktům.



Obr. 2. 4: Znárodnění reakčních tepel.

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = \dots$$

Na základě tohoto zákona lze vypočítat reakční teplo četných reakcí z hodnot reakčních tepel naměřených pro reakce jiné. Například:



### Výpočet reakční enthalpie reakce

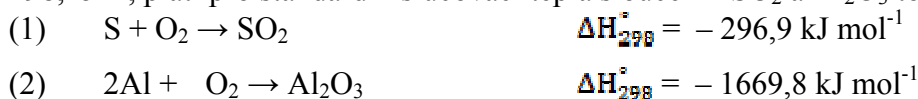
S ohledem na obrovské množství známých chemických látek není možné tabelovat reakční teplo všech jednotlivých v úvahu připadajících chemických reakcí.

Proto bylo dohodnuto, že se budou za tímto účelem v tabulkách systematicky uvádět reakční teplo dvou vybraných dějů, a to jednak vznik látek z prvků a jednak jejich dokonalé spalování. Na základě termochemických zákonů je možné pomocí těchto údajů vypočítat reakční teplo libovolné jiné chemické reakce.

**Standardní slučovací enthalpie** látky je reakční enthalpie reakce, při níž za standardních podmínek vznikne 1 mol dané látky (ve standardním stavu) přímo z prvků. Standardní slučovací enthalpie prvků je rovna nule. Je-li daný prvek schopen alotropie, pak za standardní modifikaci je pokládána ta, která je termodynamicky stabilní za standardních podmínek. Např. kyslík jako  $\text{O}_2 (\text{g})$ , síra jako  $\text{S} (\text{s, kosočtv.})$ , rtuť jako  $\text{Hg} (\ell)$  atd.

Chemickým prvkům, jež jsou právě v těchto standardních stavech, se podle konvence připisuje nulová hodnota enthalpie.

Veličina definovaná jako  $\Delta H$  takové reakce, jíž by 1 mol této sloučeniny vznikl přímým sloučením z prvků, a to za takových podmínek, že by vznikající sloučenina i reagující prvky byly všechny ve svých standardních stavech. Například jde-li o standardní stavy při teplotě 298,15 K, platí pro standardní slučovací teplo sloučenin  $\text{SO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toto:

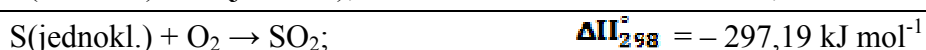


## 2. Termodynamika

Kroužek v horním indexu u  $\Delta H$  značí, že jde o *standardní* slučovací teplo, což znamená, že výchozí látky i produkty jsou pod tlakem 101,325 kPa; termodynamická teplota v K je udána spodním indexem u  $\Delta H$  nebo též může být uvedena v závorce za tímto symbolem.

**Standardní spalná enthalpie** látky je enthalpie reakce, při níž je 1 mol dané látky za standardních podmínek dokonale spálen. Typické produkty dokonalého spalování jsou:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  (nikoli  $\text{SO}_3$ ). Standardní spalné enthalpie těchto látek a kyslíku jsou nulové.

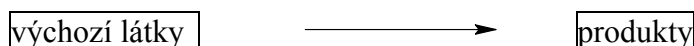
Jestliže dochází ke skupenským přeměnám, je nutno započítat také příslušná skupenská tepla. Například:



Z tabelovaných hodnot standardních slučovacích nebo spalných enthalpií jednotlivých sloučenin je možno vypočítat standardní reakční enthalpii jakékoli reakce.

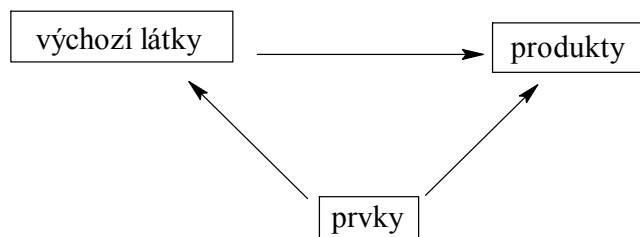
### a) Výpočet reakčních tepel ze slučovacích tepel látek

Uvažujme obecnou reakci:

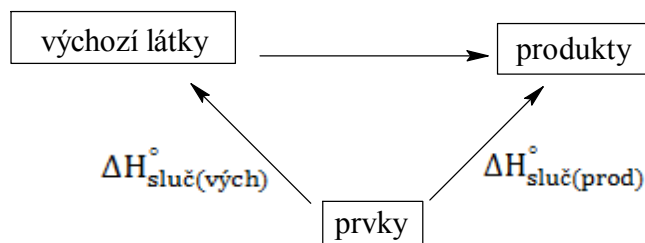


Máme určit její reakční enthalpii  $\Delta H_r^\circ$ .

Výchozí látky i produkty je možno (teoreticky) připravit slučováním z prvků:



K reakcím vzniku výchozích látek i produktů z prvků jsou tabelovaná reakční tepla, tedy standardní slučovací tepla výchozích látek i produktů:

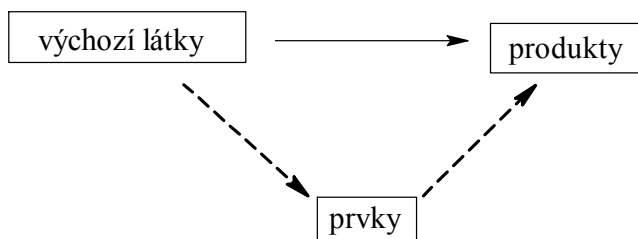


(1)

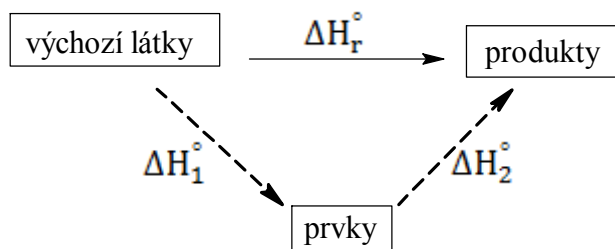
Původní uvažovanou reakci si můžeme myšlenkově představit jako sled dvou dějů:

- rozklad výchozích látek na prvky,
- tvorba produktů z prvků:





Celkovou reakční enthalpii pak můžeme pomocí Hessova zákona určit jako součet reakčních tepel obou dílčích dějů:

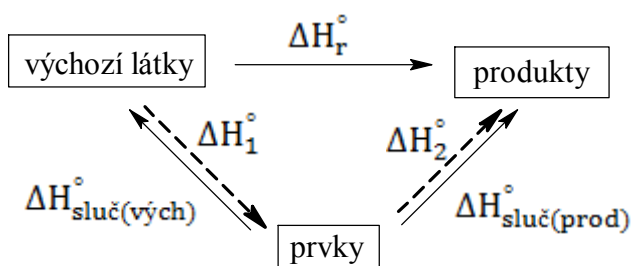


(2)

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$$

(2. 6)

Spojením (1) a (2) dostaneme následující schéma:



Plyne z něj podle prvního termochemického zákona, že

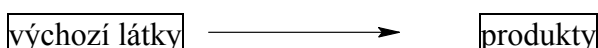
$$\Delta H_1^\circ = -\Delta H_{\text{sluč(vých)}}^\circ \quad \text{a} \quad \Delta H_2^\circ = \Delta H_{\text{sluč(prod)}}^\circ$$

Po dosazení vychází:

$$\Delta H_r^\circ = -\Delta H_{\text{sluč(vých)}}^\circ + \Delta H_{\text{sluč(prod)}}^\circ$$

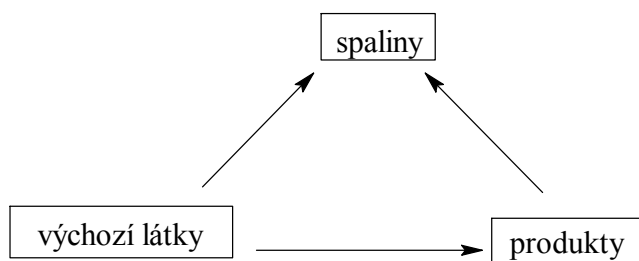
### b) Výpočet reakčních tepel ze spalných tepel látek

Uvažujeme obecnou reakci:

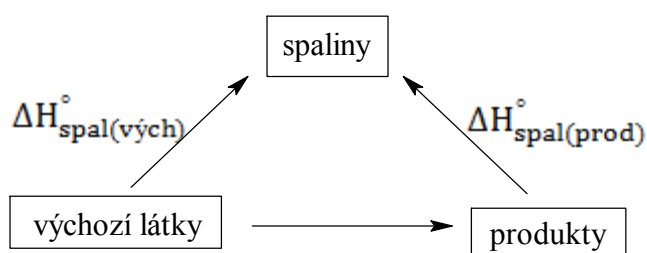


Máme určit její reakční enthalpii  $\Delta H_r^\circ$ .

Výchozí látky i produkty je možno (teoreticky) spálit:



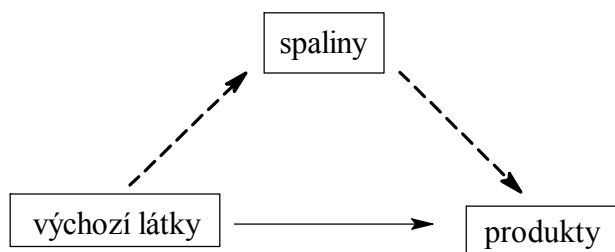
K reakcím vzniku spalin výchozích látek i produktů jsou reakční tepla tabelována, tedy standardní spalná tepla výchozích látek i produktů:



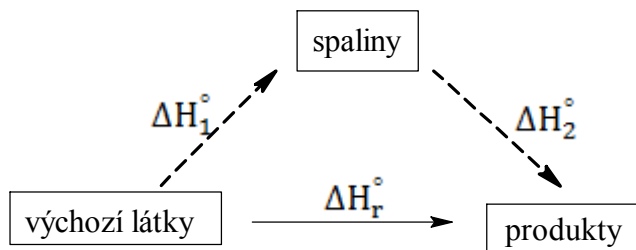
(3)

Původní uvažovanou reakci si můžeme myšlenkově představit jako sled dvou dějů:

- spálení výchozích látek na spaliny,
- tvorba produktů ze spalin.



Celkovou reakční enthalpii pak můžeme pomocí Hessova zákona určit jako součet reakčních tepel obou dílčích dějů:

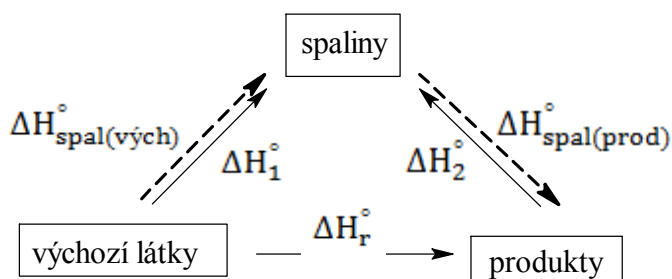


(4)

$$\Delta H_r^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} + \Delta H_2^{\circ}$$

(2. 7)

Spojením (3) a (4) dostaneme následující schéma:



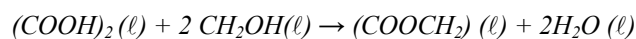
Podle prvního termodynamického zákona z výše uvedeného schématu plyne, že

$$\Delta H_1^\circ = \Delta H_{\text{spal(vých)}}^\circ \quad \text{a} \quad \Delta H_2^\circ = -\Delta H_{\text{spal(prod)}}^\circ$$

Po dosazení do (2.7) vychází:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{\text{spal(vých)}}^\circ - \Delta H_{\text{spal(prod)}}^\circ$$

*Příklad: Vypočítejte tepelné zbarvení reakce (za standardních podmínek):*



*K výpočtu využijte spalná tepla:*

látka	$\Delta H_{\text{spal}}^\circ$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ )
$\text{CH}_2\text{OH}(\ell)$	-726,10
$\text{COOCH}_2(\ell)$	-1678,91
$(\text{COOH})_2(\ell)$	-251,63

Řešení:  $\Delta H_r^\circ = \Delta H_{\text{spal(vých)}}^\circ - \Delta H_{\text{spal(prod)}}^\circ = (-251,63) + 2(-726,10) - (-1678,91)$   
 $\Delta H_r^\circ = -24,92 \text{ kJmol}^{-1}$

Tepelné zbarvení reakce je  $-24,92 \text{ kJmol}^{-1}$ .

#### 2.2.4.4 Závislost reakční enthalpie na teplotě

Reakční enthalpie vypočítané podle termochemických zákonů z tabelovaných standardních slučovacích tepel (příp. standardních spalných tepel) jsou vypočtené pro standardní podmínky, tj. pro teplotu  $25^\circ\text{C}$ . Pokud potřebujeme určit reakční enthalpii pro jinou teplotu, je nutno provést přepočít pomocí Kirchhoffovy rovnice:

$$\Delta H_{r_2} - \Delta H_{r_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{\text{pm}} dT \quad (2.8)$$

Symbolem  $\Delta C_{\text{pm}}$  je označen rozdíl molárních tepelných kapacit produktů a výchozích látek. Tyto kapacity závisí na teplotě a při větších teplotních intervalech je třeba tuto závislost respektovat. Je ji možno vyjádřit několika způsoby.

## 2. Termodynamika

---

Často se používá mnohočlenu:

$$C_{pm} = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

Koeficienty empirického výrazu  $C_{pm} = a + bT + cT^2$  jsou tabelovány.

Výraz  $\Delta C_{pm}$  se vypočte pro obecnou reakci podle vztahu:

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



A, B, C, D.....symboly látek

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

*Příklad: Pro reakci  $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$  je při 273K hodnota  $\Delta H_r = -91,66 \text{ kJmol}^{-1}$ . Vypočtěte, jaká je  $\Delta H_r$  při 473K, je-li ve sledovaném rozsahu teplot molární tepelná kapacita:*

$$\Delta C_{pm}(N_2) = 27,27 + 5,22 \cdot 10^{-3}T - 0,0042 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta C_{pm}(H_2) = 29,04 - 0,836 \cdot 10^{-3}T + 2,01 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta C_{pm}(NH_3) = 25,87 + 32,55 \cdot 10^{-2}T - 3,04 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$$

Řešení:

$$\begin{aligned} \Delta H_r(473) - \Delta H_r(273) &= \int_{273}^{473} [2 \cdot C_{pm}(NH_3) - C_{pm}(N_2) - C_{pm}(H_2)] dT = \\ &= 2 \int_{273}^{473} (25,87 + 32,55 \cdot 10^{-2}T - 3,04 \cdot 10^{-6}T^2) dT - \\ &\quad - \int_{273}^{473} (27,27 + 5,22 \cdot 10^{-3}T - 0,0042 \cdot 10^{-6} T^2) dT - \\ &\quad - 3 \int_{273}^{473} (29,04 - 0,836 \cdot 10^{-3}T + 2,01 \cdot 10^{-6}T^2) dT = \\ &= 2 (15\,770,46 - 8\,254,85) - (13\,482,49 - 7\,639,20) - 3 \cdot (13\,713,30 - 7910,40) = \\ &= -8\,221 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

Odpověď: Reakční enthalpie reakce je  $-99\,880 \text{ Jmol}^{-1}$

### 2.2.5 Druhá věta termodynamická

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

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

#### Formulace druhé věty termodynamické

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

- Není možné sestrojít cyklicky pracující stroj, který by pouze odebíral teplo z jediného tělesa (zásobníku tepla) a všechno takto odebrané teplo převáděl na práci. Vždy se část tepla převede na chladnější těleso. (Planck, 1897)
- Nelze sestrojít periodicky pracující stroj, který by konal práci na úkor tepla odebíraného jinému tepelnému rezervoáru. (Thomson, 1851)
- Teplo nemůže přecházet samovolně z tělesa chladnějšího na teplejší. (Clausius, 1855)
- Jen část tepla odebraného teplejší lázni se dá přeměnit v práci. Zbytek je odevzdán chladnější lázni. (Clausius, 1850)

#### 2.2.5.1 Carnotův teorém

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

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

$$T_2 > T_1$$

$$\eta = \frac{\text{strojem vykonaná práce}}{\text{strojem přijaté teplo}} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

### 2.2.5.2 Entropie

#### *Termodynamická definice entropie*

Entropie je stavová funkce, jejíž definice vyplynula z termodynamických úvah o pracovních cyklech tzv. tepelných strojů. Původním posláním těchto teoretických studií bylo především zlepšit účinnost parního stroje pro účely průmyslového využití, výsledky však měly velmi zásadní vliv na rozvoj termodynamiky jakožto vědy. Americký vědec Lawrence Joseph Henderson, jedna z vůdčích osobností biochemie začátku 20. století, r. 1917 napsal:

*Věda vděčí parnímu stroji za víc, než zač vděčí parní stroj vědě.*

Přeměna tepla v práci se stala předmětem trvalého zájmu inženýrské praxe od chvíle, kdy James Watt roku 1769 sestrojil parní stroj. Tento stroj pracuje v zásadě takto: *Pracovní látka* (např. pára) se zahřívá teplem ze vhodného zdroje (např. z ohniště, v němž se spaluje uhlí), a tím expanduje přes ventil do válce s pístem. Píst je expandující látkou tlačěn kupředu a jeho pohyb se přes vhodné spojovací členy přenáší na zařízení, které koná mechanickou práci. Pracovní látka, která se expanzí ochladí, se pak při zpětném pohybu pístu, o nějž je postaráno setrvačnickovým mechanismem, přes jiný ventil vypudí z válce. Tím se píst dostane zpět do své polohy a celé zařízení je připraveno k dalšímu expanznímu (tj. pracovnímu) zdvihu. Každý takový tepelný stroj tedy – jednoduše řečeno – odebírá teplo z teplejší lázně, část tohoto tepla přemění v práci a zbytek odevzdá lázni chladnější. V praxi ovšem ještě navíc dochází ke ztrátám práce třením v různých pohyblivých částech stroje.

S nástupem průmyslové revoluce v Anglii dominovala začátkem 19. století snaha o neustálé zlepšování konstrukce parních strojů. Každý stroj se vyznačoval určitým charakteristickým poměrem vykonané práce k množství spáleného uhlí. Protože tento poměr se při každém základním pokroku v technologii zřetelně zlepšil, nepředpokládalo se, že by existovaly nějaké zásadní meze, za které by již nebylo možno účinnost těchto strojů zvyšovat. Neexistovala také žádná obecná teorie, podle níž by bylo možno předpovídat účinnost stroje  $\eta$ , definovanou výrazem

$$\eta = \frac{-W}{Q_2}$$

kde  $-W$  je vykonaná práce a  $Q_2$  teplo dodané tepelným zdrojem.

V roce 1824 mladý francouzský inženýr Sadi Carnot uveřejnil ve své monografii *Réflexions sur la puissance motrice du feu* (Úvahy o hybné síle ohně) teorii tohoto tzv. anglického stroje. S pozoruhodným přehledem navrhl abstraktní model mající všechny podstatné rysy tepelného stroje a precizně analyzoval jeho funkci. Při svých studiích účinnosti tepelných strojů navrhl Carnot abstraktní tepelný stroj (tzv. Carnotův model tepelného stroje), v němž tvoří pracovní náplň jeden mol ideálního plynu.

Protože teplo na práci nelze měnit izotermicky, každý tepelný stroj musí mít dva „tepelné zásobníky“ (zdroj tepla a chladič). Přeměna tepla na práci se uskutečňuje tak, že pracovní látka (obvykle plyn) odebere teplo  $Q_2$  ze zásobníku s vyšší teplotou  $T_2$ , část z něho přemění na práci, zbytek  $Q_1$  odevzdá chladnějšímu zásobníku, jehož teplota je  $T_1$ . Aby tepelný stroj

mohl soustavně měnit teplo na práci (což je z praktického hlediska nutné), musí se po určitých etapách vracet do původního stavu, tj. musí vykonávat **kruhový děj**, který představuje pravidelné opakování **cyklů**. Tzv. **Carnotův cyklus** ze čtyř etap vykonaných **vratně**.

Pro účinnost Carnotova modelu tepelného stroje bylo odvozeno

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

Největší možná účinnost tepelného stroje nezávisí na jeho náplni, ale pouze na teplotách lázní. Účinnost Carnotova cyklu  $\eta$  závisí jen na teplotách zásobníků a nezávisí na pracovní náplni stroje

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

Rovnici můžeme upravit na tvar:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

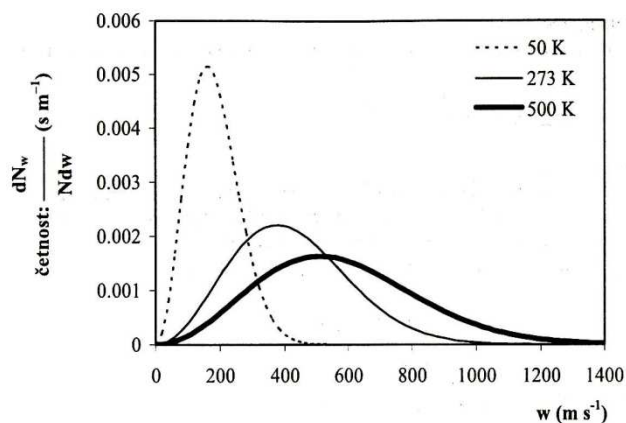
Pro malou změnu (diferenciál) tepla  $Q$  při dané teplotě  $T$  při ději provedeném vratně pak ve vztahu můžeme psát  $\frac{dQ_{rev}}{T}$ , což je definiční vztah pro diferenciál stavové funkce nazvané **entropie**:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (2.9)$$

### *Statistická interpretace entropie*

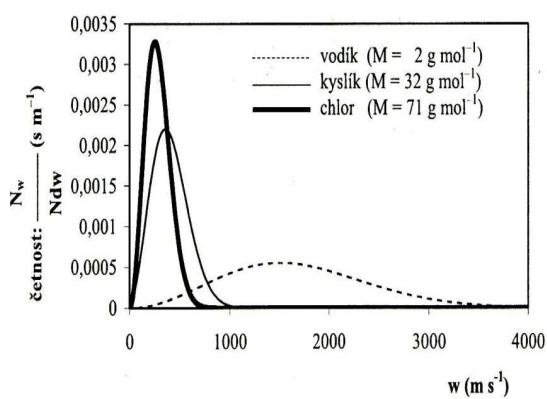
Makrostav izolované soustavy určují termodynamické parametry (tlak, teplota, složení fází). Lze ho realizovat velmi velkým počtem mikrostavů. Za mikrovrstvy pokládáme jednotlivé molekuly, charakterizované v daném čase při dané teplotě svojí rychlostí (hybností, kinetickou energií). Energie a hybnosti jednotlivých molekul mají statistické rozložení (Obr. 2. 5, Obr. 2. 6, Obr. 2. 7) a s časem se mění, i když celková energie soustavy zůstává beze změn.

## 2. Termodynamika



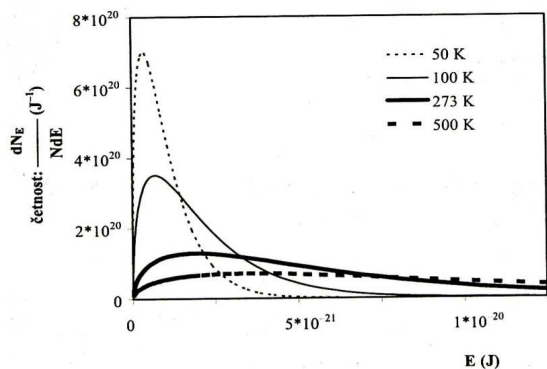
w... rychlost molekul  
 $dN_w$ ... počet molekul s rychlostí w až w +  
 $dW$  v systému (bezrozměrné číslo)  
 $N$ ... celkový počet molekul v systému  
 (bezrozměrné číslo)  
 $dW$ ... šířka zvoleného rychlostního  
 intervalu

Obr. 2. 5: Maxvelovo rozdělení rychlosti molekul O<sub>2</sub> při různých teplotách.



w... rychlost molekul  
 $dN_w$ ... počet molekul s rychlostí w až w +  
 $dW$  v systému (bezrozměrné číslo)  
 $N$ ... celkový počet molekul v systému  
 (bezrozměrné číslo)  
 $dW$ ... šířka zvoleného rychlostního  
 intervalu

Obr. 2. 6: Maxvelovo rozdělení rychlosti molekul tří různých plynů při 273,15 K.



E... energie částic  
 $dN_E$ ... počet částic s energií E až E + dE  
 v systému (bezrozměrné číslo)  
 $N$ ... celkový počet částic v systému  
 (bezrozměrné číslo)  
 $dE$ ... šířka zvoleného intervalu energií

Obr. 2. 7: Boltzmannovo rozdělení energií částic plynu při různých teplotách.



Počet mikrostavů  $P$ , kterými lze realizovat daný mikrostav soustavy, se nazývá termodynamická pravděpodobnost. L. Boltzmann (1896) dokázal, že absolutní hodnota entropie  $S$  je funkcí logaritmu počtu mikrostavů, kterými lze realizovat stav soustavy:

$$S = k \ln P \quad (2.10)$$

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

$$k = \frac{R}{N_A} \quad \dots \text{Boltzmannova konstanta} \quad (2.11)$$

Entropii lze tedy považovat za míru neuspořádanosti soustavy. Jedinému mikrostavu ( $P = 1$ ) odpovídá naprostá uspořádanost soustavy a nulová entropie. V takovém stavu je poloha a energie všech částic dána a s časem se nemění. Takový stav lze předpokládat podle M. Plancka u čistých látek ve formě dokonalých krystalů při  $T = 0$  (viz. třetí věta termodynamická). Zvětšování počtu mikrostavů  $P$ , tj. zvětšování neuspořádanosti soustavy, vede i ke zvýšení její entropie.

Izolovaná soustava samovolně přechází do nejpravděpodobnějšího stavu, tj. makroskopického stavu realizovaného největším počtem mikrostavů.

(2.12)

Termodynamická soustava bez vnějších zásahů samovolně směřuje do rovnováhy. Přitom entropie roste. Až soustava rovnováhy dosáhne, přestane se entropie měnit. Entropie izolované soustavy při nevratných dějích vždy roste.

### ***Závislost entropie na stavových proměnných***

Uvedeme zde jen vybrané nejdůležitější případy

#### 1) Vratné děje

- a) Fázové přechody (např. tání látky při dosažení teploty tání, vypařování kapaliny při tlaku její nasycené páry).

Při stálé teplotě i tlaku pro jeden mol látky platí:

$$\Delta S_{m,f} = \frac{\Delta H_{m,f}}{T}$$

Zde je  $\Delta H_{m,f}$  je molární teplo fázové přeměny.

Tento vztah lze použít pro výpočet změny entropie při fázové přeměně jakéhokoliv typu (podmínkou je vratnost).

## 2. Termodynamika

*Příklad: Teplota varu n-hexanu je 68,7°C, jeho molární výparné teplo při této teplotě je 28,853 kJ mol<sup>-1</sup>. Jak se změní entropie 1 mol n-hexanu při jeho vypaření při teplotě varu?*

Řešení:  $\Delta S_{m,f} = \frac{\Delta H_{m,f}}{T} = \frac{28,853}{341,8} = 84,41 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Změna entropie při vypaření jednoho molu n-hexanu bude 84,41 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>.

Molární entropie páry je vždy větší než kapaliny, s níž se pára nachází v rovnováze. Entropie kapaliny je zase vyšší než entropie pevné látky při teplotě tání, což souvisí s různou uspořádaností v jednotlivých skupenstvích. V pevném stavu je uspořádanost největší, čemuž odpovídá nejnižší hodnota entropie.

b) Změna entropie s teplotou

α) Zahříváme-li soustavu při stálém tlaku [p], platí

$$\boxed{dS = \frac{dQ_{rev}}{T}} \quad (2.13)$$

Dosadíme vztah pro definici tepelné kapacity za stálého tlaku:

$$C_p = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p, \text{ odtud } dQ_p = C_p dT: \quad dS = \frac{C_p dT}{T}$$

a odtud integrací dostaneme:  $S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT.$

Pokud tepelná kapacita  $C_p$  nezávisí na teplotě (malý teplotní interval), lze integraci zjednodušit následujícím způsobem:

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = C_p [\ln T]_{T_1}^{T_2} = C_p (\ln T_2 - \ln T_1) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

β) Zahříváme-li soustavu při konstantním objemu [V], platí:

$$dS = \frac{dQ_v}{T}$$

dosadíme vztah pro definici tepelné kapacity za stálého objemu a následně integrujeme:

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

c) Sled několika vratných dějů

Protože entropie je stavová funkce, má aditivní vlastnosti. Proto

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n \Delta S_i$$

n...počet dílčích vratných kroků

i ...označení jednotlivých dílčích vratných kroků

## 2) Nevratné děje

Protože je entropie stavovou funkcí, můžeme její změnu při nevratném ději počítat tak, že soustavu myšlenkově převedeme z počátečního do konečného stavu vratnou cestou a stanovíme změnu entropie jako součet entropických změn při jednotlivých krocích této vratné cesty. Obecně:

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

$$\Delta S_{\text{irev}} = \sum_{i=1}^n \Delta S_{\text{rev } i}$$

n... počet dílčích vratných kroků

i... označení jednotlivých dílčích vratných kroků

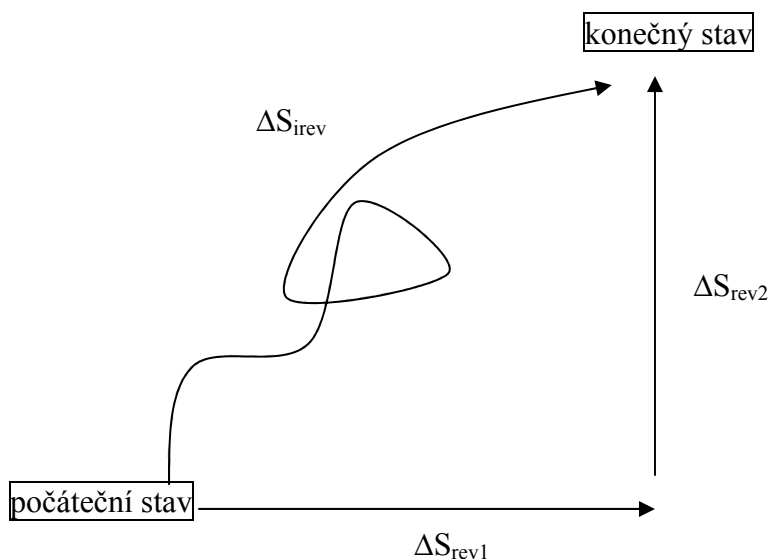
*Příklad: Vypočítej změnu entropie při ztuhnutí 1 mol vody podchlazené na  $-10^{\circ}\text{C}$  na led téže teploty (což je děj nevratný).*

Řešení: Postupujeme tak, že celý děl v myšlenkách rozdělíme na tři vratné kroky:

- 1) vratné zahřátí podchlazené vody z  $-10^{\circ}\text{C}$  na  $0^{\circ}\text{C}$
- 2) vratné tuhnutí vody při  $0^{\circ}\text{C}$
- 3) vratné ochlazení ledu z  $0^{\circ}\text{C}$  na  $-10^{\circ}\text{C}$

Celková výsledná entropie je daná součtem tří uvedených vratných dílčích změn, přičemž dvě etapy zahrnují změnu entropie s teplotou a třetí změnu entropie při fázové přeměně. Výsledek je stejný jako při nevratném ztuhnutí podchlazené vody.

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



**Obr. 2. 8:** Schématické znázornění postupu výpočtu změny entropie při nevratných dějích, myšlenkově rozdělených na dva dílčí děje vratné.

### 2.2.5.3 Zavedení Gibbsovy energie

Snad nejčastěji se u uzavřených soustav setkáváme s podmínkou konstantní teploty a tlaku. Zvláštní funkci, jež se nejlépe hodí pro takové podmínky, kdy stav soustavy má být určen teplotou, tlakem a potřebným počtem proměnných vyjadřujících složení, navrhl J. Willard Gibbs. Tato funkce se nazývá Gibbsova energie a značí se symbolem  $G$  (kdysi se pro ni užívalo názvu *volná enthalpie*). Je definována rovnicí:

$$G = H - TS \quad (2.14)$$

Spěje-li systém do rovnováhy, Gibbsova energie klesá, za rovnováhy je minimální. V rovnováze se Gibbsova energie nemění.

Z úvah o **rozdělení práce** vykonané termodynamickou soustavou na **objemovou** (spojenou se změnou objemu soustavy, např. roztažení plynu) a **neobjemovou** (např. přemístění iontů v roztoku vlivem působení stejnosměrného elektrického pole) a z termodynamických výpočtů vyplynulo, že

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

### *Kritéria samovolnosti jevů*

Kritéria samovolnosti (nevratnosti) dějů a rovnováhy (vratnosti) můžeme shrnout do tabulky

Nevratné děje	Vratné děje
$(dS)_{V,U} > 0$	$(dS)_{V,U} = 0$
$(dU)_{V,S} < 0$	$(dU)_{V,S} = 0$
$(dG)_{T,p} < 0$	$(dG)_{T,p} = 0$

Tab.2. 1: Kritéria samovolnosti dějů.

### 2.2.6 Třetí věta termodynamická

Třetí věta termodynamická je vyjadřována různými formulacemi, z nichž si dvě uvedeme. Zařadíme-li do sledu tvrzení o užitečných přeměnách tepla na práci, pak třetí věta nás připravuje o poslední zbytky optimismu.

Podle první věty termodynamické lze teplo přeměnit na ekvivalentní práci.

Druhá věta termodynamická upřesňuje, že to je na 100% možné jen při teplotě chladnějšího tepelného zásobníku rovnající se absolutní nule.

Podle třetí věty termodynamické není možné konečným počtem operací dosáhnout absolutní teplotní nuly.

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

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

Víme-li, že při teplotě 0 K je entropie nulová, můžeme zjistit konkrétní hodnotu entropie **S** při jakékoliv vyšší teplotě a nejen určovat její změny  $\Delta S$ . Je-li známo, jakými změnami prošla soustava při cestě od absolutní nuly k určité teplotě, sečteme veškeré přírůstky entropie a dostaneme její absolutní velikost. To je zásadně rozdílné od vnitřní energie **U** a dalších stavových funkcí.

*Příklad: Vypočítejte entropii vodní páry při 115°C.*

Řešení:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^n \Delta S_i$$

n ... počet dílčích vratných kroků

i ... označení jednotlivých dílčích vratných kroků (změny skupenství, zahřívání v daném skupenství)

$$S_T - S_0 = \sum_{i=1}^n \Delta S_i, \text{ kde} \quad (2.14)$$

$S_T$  ... entropie při zvolené teplotě ve zvoleném skupenství

$S_0$  ... entropie ledu při absolutní nule.

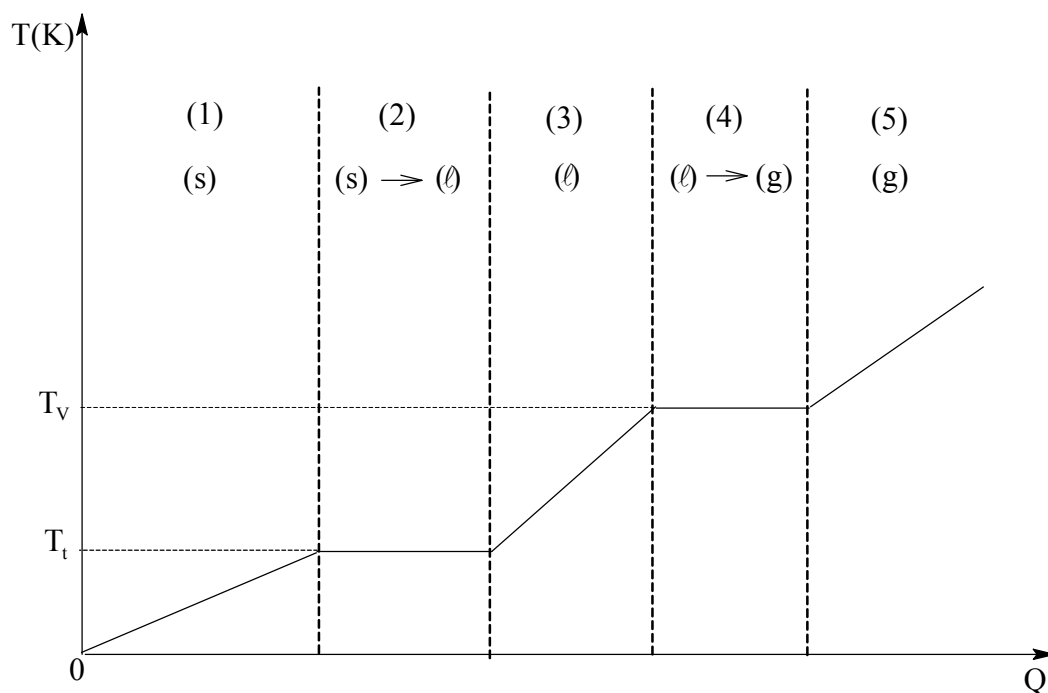
Podle třetí věty termodynamické je

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

Po dosazení do (2.14) je  $S_T - 0 = \sum_{i=1}^n \Delta S_i$  neboli  $S_T = \sum_{i=1}^n \Delta S_i$

Po dosazení změn entropie při jednotlivých skupenských přeměnách a při zvyšování teploty (Obr. 2. 9) dostaneme:

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



Obr. 2. 9: Schéma změn při plynulém zahřívání ledu.

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

### 2.3 Chemický potenciál

Z chemického hlediska jsou však zajímavější případy, kdy se složení soustavy mění. Veličina, která popisuje změnu vnitřní energie soustavy se změnou látkového množství  $i$ -té složky, aniž by se změnila ostatní stavové veličiny, se nazývá chemický potenciál.

#### 2.3.1 Definice chemického potenciálu

Vztahy, kterých jsme doposud používali, platily pro uzavřené soustavy. Dochází-li však k látkovým změnám v soustavě nebo k výměně látek s okolím, je nutno do příslušných matematických vztahů popisujících chování soustavy zavést další proměnné veličiny, které určují složení a rozměr soustavy. Pro soustavy s proměnným látkovým množstvím (otevřený systém) musíme zvažovat též vliv látkových množství jednotlivých složek na celkové vlastnosti soustavy.

Změnu vnitřní energie soustavy vyvolanou změnou látkového množství  $i$ -té složky označíme  $\mu_i$  a nazveme chemický potenciál  $i$ -té složky:

$$\mu_i = \left( \frac{\delta U}{\delta n_i} \right)_{S,V,n_j} \quad (2.15)$$

S..... entropie soustavy

V..... objem soustavy

$\mu_i$ ..... chemický potenciál  $i$ -té složky (intenzivní veličina)

$n_j$ ..... látková množství všech složek kromě  $i$ -té

$\delta U$  ..... diferenciál vnitřní energie

$\delta n_i$  ..... diferenciál látkového množství  $i$ -té složky

Stejně jako teplota a tlak i chemický potenciál je intenzivní vlastností soustavy.

Chemický potenciál můžeme též vyjádřit pomocí veličin **H** nebo **G**:

$$\mu_i = \left( \frac{\delta U}{\delta n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\delta H}{\delta n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

Pro libovolný uzavřený systém v rovnováze je součet  $\sum_i \mu_i dn_i$  roven nule:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

$\mu_i$ ..... chemický potenciál  $i$ -té složky

$dn_i$ .....zvýšení látkového množství

Součin  $\mu_i dn_i$  udává zvětšení neobjemové práce, kterou je soustava schopna konat při zvýšení látkového množství  $i$ -té složky o  $dn_i$ .

## 2.3.2 Význam chemického potenciálu

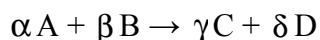
Chemický potenciál  $\mu_i$  má v termodynamice důležitou funkci, která je analogická významu teploty a tlaku: Teplotní rozdíl je příčinou, že teplo přechází z jednoho tělesa na druhé. Tlakový rozdíl určuje pohyb plynu z jednoho prostoru do druhého. Rozdíl chemických potenciálů můžeme pokládat za příčinu chemické reakce nebo snahy látky difundovat z jedné fáze do druhé.

### 2.3.2.1 Fázové rovnováhy

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

### 2.3.2.2 Chemické rovnováhy

**Afinita** (= ochota probíhat) chemické reakce:



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

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

### 2.3.3 Vztahy pro výpočet chemického potenciálu

Chemický potenciál je možno vypočítat pomocí různých vztahů, přičemž záleží na vlastnostech soustavy, pro kterou jej počítáme.

#### 2.3.3.1 Chemický potenciál ideálního plynu

$$\mu = \mu^\circ + R T \ln p \quad (2.16)$$

$\mu^\circ$ .....standardní chemický potenciál. Závisí na teplotě, nezávisí na tlaku. Je roven chemickému potenciálu ideálního plynu při jednotkovém tlaku (v tomto případě)

T(K)... termodynamická teplota

R.....univerzální plynová konstanta

p..... tzv. relativní tlak zavedený vztahem  $p = \frac{P_{skutečný}}{P_{standardní}}$

#### 2.3.3.2 Chemický potenciál reálného plynu

Využijeme fugacitu **f** (fugacita = korigovaný tlak), která byla zavedena v kapitole Skupenské stavy látek.

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

$\mu^\circ$ .....standardní chemický potenciál reálného plynu při jednotkové fugacitě

#### 2.3.3.3 Chemický potenciál složky ideální směsi (v libovolné fázi)

$$\mu_i = \mu_i^* + R T \ln x_i \quad (2.18)$$

$x_i$ .....molární zlomek i-té složky

$\mu_i^*$ .....standardní chemický potenciál čisté i-té složky



### 2.3.3.4 Chemický potenciál složky reálné směsi

#### Aktivita

V tomto případě se podobně jako u chemického potenciálu reálného plynu využívá fugacita, avšak musíme vzít v úvahu, že v soustavě je více složek. Podíl fugacity  $i$ -té složky ve směsi a fugacity čisté  $i$ -té složky je definičním vztahem pro aktivitu  $i$ -té složky reálné směsi:

$$\boxed{f_i = f_i^* a_i} \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (2.19)$$

$f_i$ ..... fugacita  $i$ -té složky

$f_i^*$ ..... fugacita čisté  $i$ -té složky

$a_i$  .....aktivita  $i$ -té složky (bezrozměrná)

Toto dosadíme do definičního vztahu pro chemický potenciál složky reálné směsi:

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^\circ + R T \ln f_i} \quad (2.20)$$

Po dosazení dostaneme

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

Součin v logaritmu rozdělíme (podle vztahu  $\log(ab) = \log a + \log b$ ):

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

Výraz  $\mu_i^\circ + R T \ln f_i^*$  označíme  $\mu_i^*$  a nazveme **standardní chemický potenciál**. Jeho význam je, že se jedná o chemický potenciál  $i$ -té složky o jednotkové aktivitě.

Pak pro chemický potenciál platí:

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^* + R T \ln a_i} \quad (2.21)$$

$\mu_i^*$  .....chemický potenciál  $i$ -té složky o jednotkové aktivitě

Aktivita může být podle volby standardního stavu vyjádřena ve stupnici molárních zlomků, molalit nebo látkových koncentrací. Aktivita ve stupnici molárních zlomků (bezrozměrné číslo) se nazývá *racionální*. Používá se též *aktivita molální* odpovídající molalitě (nejčastější jednotka  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) a *aktivita molární* odpovídající látkové koncentraci (nejčastější jednotka  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Pro tyto tři různé aktivity se zpravidla nezavádí nový symbol. Je-li rozlišení nutné, lze použít např. indexů  $\mathbf{a}_x$ ,  $\mathbf{a}_c$ ,  $\mathbf{a}_m$ .

Poměr 
$$\frac{a_i}{x_i} = \gamma_i$$

se nazývá (racionální) *aktivitní koeficient*.

Analogický poměr  $\frac{a_i}{c_i}$  se nazývá morální a poměr  $\frac{a_i}{m_i}$  molální aktivitní koeficient. Všechny tři aktivitní koeficienty jsou čísla bezrozměrná, jejich hodnoty jsou u zředěných roztoků prakticky stejné, takže je u těchto roztoků není třeba rozlišovat.

### *Aktivitní koeficient*

Při přesné formulaci vztahů pro chemické i fázové rovnováhy je třeba počítat s aktivitami složek místo s jejich koncentracemi. V nekonečně zředěném roztoku jakékoli látky je aktivita této látky **totožná** s její koncentrací. Při konečném zředění se však aktivita látky od její koncentrace liší, zpravidla je aktivita nižší než její koncentrace. Je zde analogie s fugacitou reálného plynu, která se rovná tlaku jen při nekonečném zředění, tj. při nulovém tlaku, kdežto při nenulovém tlaku je fugacita od tlaku odlišná.

Odchylka aktivity od koncentrace se projeví např. tím, že roztok vykazuje menší snížení tenze nasycené páry, než odpovídá ideálnímu (tj. vypočtenému pomocí ideální rovnice a koncentrace složky), rovnovážné složení reakční směsi je jiné než odpovídá Guldbergově-Waageově konstantě vyčíslené pomocí koncentrací. Neideálnost chování jek plynů, tak roztoků je způsobena silami ne vazebné interakce mezi molekulami plynů, resp. mezi částicemi rozpuštěných látek. Tyto síly (např. Londonovy síly, síly ion-dipól) jsou většinou silami malého dosahu. Jsou nepřímo úměrné šesté mocnině vzdálenosti mezi částicemi. Proto lze u neelektrolytů také zředěné roztoky, tj. roztoky o konečné, avšak malé koncentraci, považovat za ideální.

Výjimku činí roztoky elektrolytů, u nichž se uplatňuje coulombická interakce ion-ion. Síla této interakce je popsána Coulombovým zákonem, je tedy nepřímo úměrná druhé mocnině vzdálenosti, takže ani poměrně dosti zředěný roztok elektrolytu se nechová ideálně. Zhruba řečeno při koncentraci  $10^{-3}\text{M}$  se neelektrolyt v roztoku chová prakticky ideálně, kdežto elektrolyt, zejména polyvalentní, nikoli. Odchylka od ideálnosti tedy záleží jednak na povaze částic rozpuštěné látky, jednak na průměrné vzájemné vzdálenosti těchto částic, tj. na koncentraci látky je proto závislá i její aktivita.

Úkolem teorie roztoků je vypočítat závislost aktivity na koncentraci, což je úloha analogická teoretickému odvození stavové rovnice reálného plynu. Aby se zjednodušila konstrukce diagramů a tabelování veličin, zavádí se u plynů fugacitní koeficient (nebo kompresibilní faktor) a u roztoků se zcela obdobně zavádí aktivitní koeficient. Je samozřejmé, že se aktivitní koeficient  $i$ -té složky  $\gamma_i$  definuje tak, aby vztah mezi aktivitou uvažované složky  $a_i$  a její koncentrací  $c_i$  byl co nejjednodušší. Užívá se definice

$$a_i = \gamma_i c_i$$

a protože při nekonečném zředění se aktivita rovná koncentraci, je součástí definice ještě vztah  $\lim_{c \rightarrow 0} \gamma_i = 1$ .

Zde symbol  $c \rightarrow 0$  znamená, že koncentrace všech rozpuštěných složek (tedy nikoli jen  $i$ -té) se blíží nule.

U roztoků užíváme tři stupnic koncentrace (molární zlomek  $x_i$ , molalita  $m_i$  a molární koncentrace  $c_i$ ) Máme proto i tři stupnice pro vyjádření aktivity. Pro jejich označení nepoužíváme různých symbolů. Pokud je třeba rozlišení, učiníme tak pomocí indexů:

$a_{x,i}$  značí aktivitu  $i$ -té složky ve stupnici molárních zlomků a obdobně  $a_{m,i}$  pro stupnici molalit a  $a_{c,i}$  pro stupnici molárních koncentrací. Je samozřejmé, že při výpočtu vyjadřujeme vždy aktivitu a koncentraci ve stejné stupnici. Definicemi  $a_{x,i} = \gamma_{x,i}x_i$ ,  $a_{m,i} = \gamma_{m,i}m_i$ ,  $a_{c,i} = \gamma_{c,i}c_i$  dostaneme tři aktivní koeficienty, jejichž hodnota je obecně různá, všechny jsou však čísla bezrozměrná. Lze dokázat, že ve zředěných roztocích je hodnota všech tří aktivních koeficientů stejná a není třeba je rozlišovat.

## 2.4 Kalorimetrie

je experimentální disciplína, zabývající se měřením tepelných efektů různých dějů. V chemii v této souvislosti někdy hovoříme o tzv. experimentální termochemii.

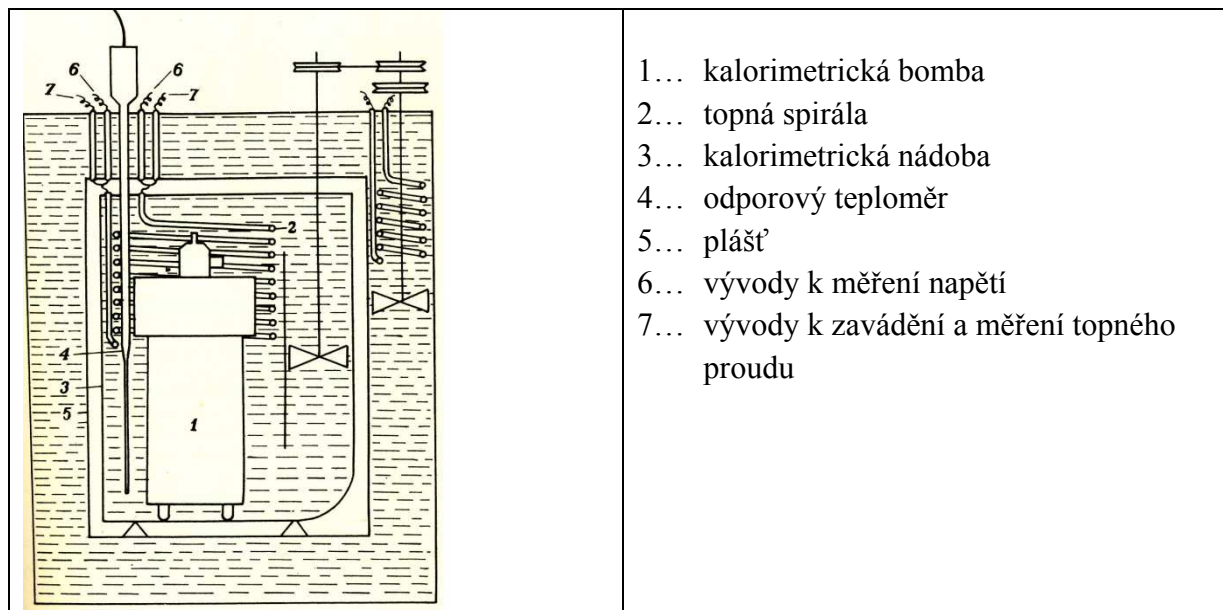
### 2.4.1 Experimentální vybavení

K měření tepelných efektů slouží **kalorimetry**. Jsou to přístroje uzpůsobené tak, aby v jejich reakční nádobce bylo možno vyvolat a nechat proběhnout studovaný děj, a kontrolovat při tom s potřebnou přesností jak změny teploty reakční nádoby, tak i výměnu tepla mezi nádobkou a okolím. Pokud jde o reakční kalorimetrickou nádobku, volí se její provedení případ od případu podle povahy dané reakce. Použitý materiál musí spolehlivě odolávat koroznímu působení reakčních komponent, od konstrukce nádoby může být požadována např. plynotěsnost pro práci v definované atmosféře nebo dokonce odolnost vůči vysokým tlakům (provedení zvané kalorimetrická bomba). Obvykle je třeba se též postarat o účinné míchání obsahu nádoby a o množství přidání jedné reakční složky ve zvoleném okamžiku bez narušení tepelné bilance systému nebo o jiný způsob zahájení studované reakce. V nádobce je vestavěn teploměr.

Kalometrie byla vždy jednou z nejpreciznějších fyzikálně chemických technik, a proto si vývoj různých typů kalorimetrů vyžádal nesmírné množství experimentálního důvtipu.

Běžné měření reakčního tepla se skládá v podstatě ze dvou částí:

- a) z pečlivého zjištění množství výchozích látek, jejichž zreagování vyvolalo v kalorimetru pozorovanou změnu,
- b) ze změření elektrické energie, jejímž dodáním se v kalorimetru vyvolá přesně táž změna, jakou jsme pozorovali při chemické reakci. Změnou, o níž se tu mluví, je většinou změna teploty. Elektrické energie se používá téměř vždy, neboť je ji možno měřit s největší přesností. Typ kalorimetru, jakého se užívá k rozsáhlým měřením v National Bureau of Standards, je znázorněn na obrázku. Jestliže na odpor  $R$  vložíme napětí  $U$  na dobu  $t$ , pak zmařená elektrická energie, jež se přeměnila v teplo, je dána výrazem  $\frac{U^2 t}{R}$ .



Obr. 2. 10: Kalorimetr užívaný v laboratořích National Bureau of Standards.

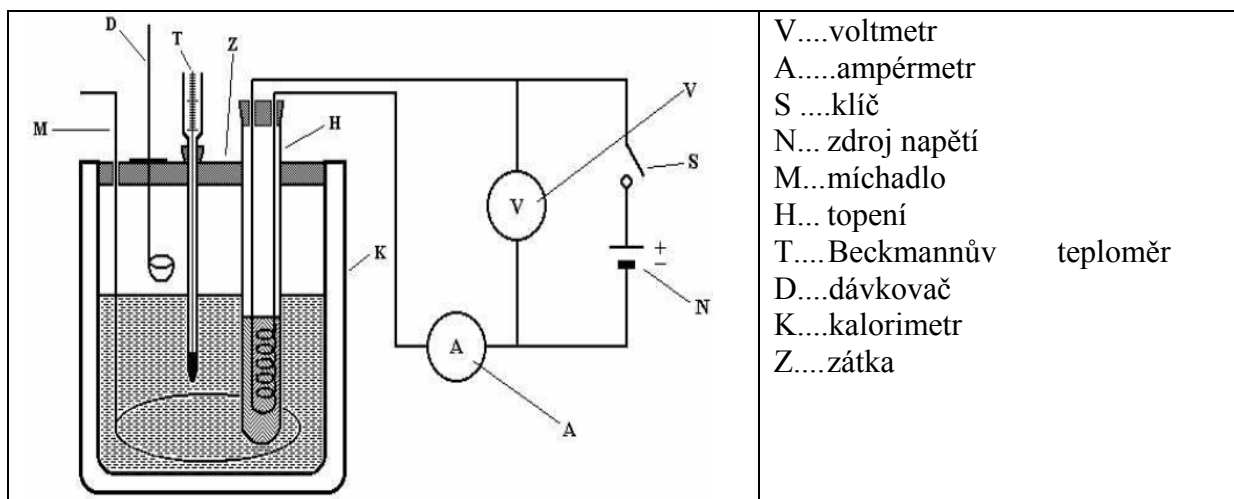
Podle podmínek měření lze kalorimetry rozdělit do dvou základních skupin, na **diametrické** a **izotermické**.

U *diametrických* kalorimetrů se měří rozdíl teploty kalorimetrické nádoby před reakcí a po jejím skončení a zjištěný rozdíl teplot  $\Delta T$  se porovnává s obdobným teplotním rozdílem vyvolaným u téhož systému nadávkováním známého množství Jouleova tepla (elektrické energie). Převratná hodnota tohoto kalibračního teplotního rozdílu, tedy množství energie potřebné k ohřátí systému o jeden stupeň se označuje jako *tepelná kapacita kalorimetru C*.

Při dimetrické metodě se v průběhu měření mění teplota nádoby a tím se mění i výměna tepla mezi ní a okolím. Podle nároků na kvalitu výsledků je upravena kontrola této tepelné výměny. V jednoduchém případě postačí kalorimetrickou nádobku opatřit tepelnou izolací (velmi často evakuovanou mezistěnou) a výměnu tepla zanedbat. Obvykle jsou však kalorimetry vybaveny kovovým nebo vodním termostatovaným pláštěm. Pomocí tohoto pláště můžeme zcela zabránit tepelnému toku, jestliže jeho teplotu vhodnou regulací udržujeme stále na úrovni totožné s teplotou reakční nádoby.

U druhé základní skupiny, kalorimetrů *izotermických* je vhodným způsobem postaráno o kompenzování tepelného efektu studované reakce a o automatické udržování stálé teploty kalorimetrické nádoby v celém průběhu měření. Pro výpočet reakčního tepla tedy není potřebná znalost tepelné kapacity kalorimetrické nádoby a odpadá i měření teploty, která zůstává konstantní. Klasickým případem je kalorimetr Bunsenův, u něhož je reakční nádoba obklopena ledovou lázní. Reakční teplo je kompenzováno teplem fázového přechodu ledu a při vhodném experimentálním uspořádání se dá určit zjištěním objemové změny v lázni, spojené se změnou fázového složení.

Protože je konstrukce kvalitního kalorimetru technicky náročná a přístroj je relativně drahý (řádově stovky tisíc korun), používá se ve školním laboratorním cvičení na PdF MU. improvizované zařízení: Dewarova nádoba s doplňujícím vybavením (Obr. 2.11).



Obr. 2. 11: Improvizované zařízení pro měření kalorimetrických dat ve školní laboratoři.

### 2.4.2 Výpočetní vztahy

Důležitým předpokladem v kalorimetrii je platnost obecné kalorimetrické rovnice:

$$Q_1 = Q_2 \quad (2.22)$$

$Q_1$ ...teplo soustavě dodané

$Q_2$ ...teplo soustavou přijaté

resp.:  $Q_1$  ... teplo odevzdané teplejším tělesem,  $Q_2$  ... teplo přijaté chladnějším tělesem

Z dalších užitečných vztahů se hodí připomenout:

Jestliže těleso o hmotnosti  $m$  (látka o látkovém množství  $n$ ) s měrným teplem  $c$  (molárním teplem  $C_m$ ) má počáteční teplotu  $t_1$  a po vyrovnání teplot v kontaktu s jiným tělesem má teplotu  $t$ , bylo mezi tělesy předáno teplo:

$$Q_T = c m \Delta T \quad (2.23)$$

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

$Q_T$  ...teplo potřebné na ohřátí látky v daném skupenství;  $c$  ... měrné teplo [ $c$ ] =  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$

$m$ ...hmotnost,  $\Delta T$ ...změna termodynamické teploty,  $C_{mp}$ ...molární teplo,

$n$ ...látkové množství

Při změně skupenství se předá teplota o velikosti:

$$Q_f = \Delta H_f m$$

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

(2.24)

$Q_f$ .....teplo potřebné na změnu skupenství

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

$\Delta H_{mf}$ ...molární skupenské teplo  $[\Delta H_{mf}] = \text{Jkg}^{-1}$

Teplo dodané do kalorimetrické nádoby formou elektrické práce se vypočte pomocí **Jouleova-Lenzova zákona**:

$$Q_E = U I t = R I^2 t =$$

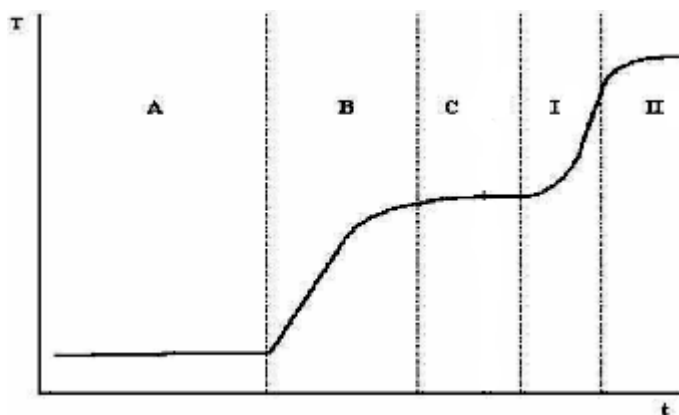
(2. 25)

$Q_E$ ..... teplo dodané soustavě ve formě elektrické práce

$U$  ..... napětí [ $U$ ] = V

$I$  ..... proud [ $I$ ] = A

$\Delta t$ ..... čas [ $\Delta t$ ] = s



**Obr. 2. 12:** Příklad závislosti teploty na čase při kalorimetrickém měření.

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

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

C..... ustalování teploty po ukončení reakce

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

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

### 3. Fázové rovnováhy

Pojmem fázová rovnováha rozumíme rovnovážný stav, kterého se účastní několik tzv. fází.

**Fáze** je homogenní část soustavy oddělená od ostatních fází rozhraním, v němž se vlastnosti soustavy mění skokem.

Na rozdíl od toho uvnitř fáze jsou vlastnosti ve všech místech stejné nebo se mění bod od bodu spojitě. Pojem fáze se dá velmi přibližně nahradit běžnějším skupenský stav. Fáze je ale obecnější. Např.

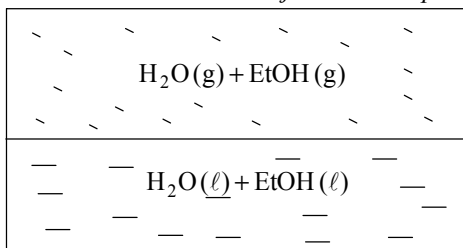
- a) směs vody a oleje jsou dvě fáze a jeden skupenský stav (kapalný),
- b) soustava kapalina – nasycená pára se skládá ze dvou fází,
- c) směs dvou plynů tvoří jednu fázi.

#### 3.1 Podmínky rovnováhy v heterogenní soustavě

S použitím termodynamických vztahů můžeme vyjádřit podmínky rovnováhy v heterogenní soustavě:

- 1) V soustavě musí být **tepelná** rovnováha, tj. ve všech fázích je stejná teplota.
- 2) Fáze heterogenní soustavy musí být též v **mechanické** rovnováze, tj. stejný tlak je ve všech fázích.
- 3) **Chemická** rovnováha vylučuje změny v látkovém složení soustavy.
- 4) **Termodynamická** rovnováha znamená, že se Gibbsova energie nemění, tj. chemický potenciál každé složky musí být stejný ve všech fázích.

*Příklad: Porovnejte chemické potenciály složek*



**Obr. 3. 1: Složky, fáze, skupenství.**

Řešení: Chemický potenciál  $\mu$  každé složky má ve všech koexistujících fázích **stejnou** hodnotu. Rovnají se tedy chemické potenciály vody a ethanolu ve skupenství plynném a kapalném:

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

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

Avšak chemické potenciály vody a ethanolu si rovny nejsou:

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

Pro soustavy v rovnováze platí **Gibbsův fázový zákon** (V dalším textu této kapitoly bude zapisován zkratkou GFZ):

$$v + f = s + 2 \quad (3.1)$$

v.....počet stupňů volnosti soustavy

f.....počet fází v soustavě ( $f \geq 1$ )

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

Je-li  $v = 1$ , je soustava univariantní, a v případě, že  $v = 2$ , jde o divariantní soustavy atd.

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

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

*Příklad:*

*Určete počet složek soustavy obsahující  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ .*

*a) obsahuje-li soustava 7 mol  $\text{CaCO}_3$ , 1 mol  $\text{CaO}$ , 1 mol  $\text{CO}_2$*

*b) obsahuje-li soustava 7 mol  $\text{CaCO}_3$ , 2 mol  $\text{CaO}$ , 1 mol  $\text{CO}_2$*

*Řešení:*

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

ad a) soustava má 1 složku ( $\text{CaCO}_3$ ).  $\text{CaO}$  a  $\text{CO}_2$  mohou vzniknout rozkladem  $\text{CaCO}_3$ .

ad b) soustava má 2 složky ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ). 1 mol  $\text{CaO}$  a 1 mol  $\text{CO}_2$  vzniknou rozkladem  $\text{CaCO}_3$ . Nadbytečný 1 mol  $\text{CaO}$  byl soustavy přidán jako další složka.

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

**Fázových přechody (přeměny) klasifikujeme na:**

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

## 3.2 Fázové diagramy

### 3.2.1 Jednosložkové soustavy

#### 3.2.1.1 Fázové diagramy vybraných látek

Podle GFZ:  $v + f = s + 2$

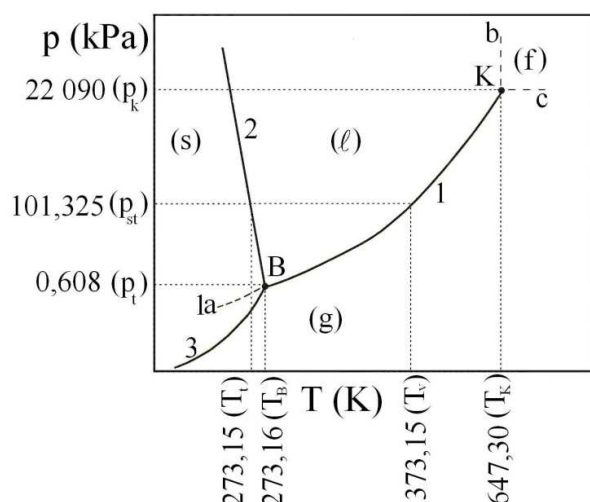
- počet složek  $s = 1$  udává, že součet  $v + f = 3$ . Jsou tři možnosti této rovnosti:

1.  $v = 0 \wedge f = 3$  V soustavě jsou tři fáze a žádný stupeň volnosti.

2.  $v = 1 \wedge f = 2$  V soustavě jsou v rovnováze dvě fáze a počet stupňů volnosti je roven jedné.

3.  $v = 2 \wedge f = 1$  Soustava obsahuje jednu fázi a má dva stupně volnosti. Pro tuto situaci potřebujeme dvojrozměrný diagram.



**Fázový diagram vody**

- B.....trojný bod ( $v = 0, f = 3$ )  
 K..... kritický bod ( $p_K, T_k$ )  
 $T_t$ ..... teplota tání  $T_t = 0^\circ\text{C}$   
 $T_B$ ..... teplota trojného bodu  $T_B = 0,01^\circ\text{C}$   
 $T_v$ .....teplota varu  $T_v = 100^\circ\text{C}$   
 $T_k$ .....kritická teplota  $T_k = 374^\circ\text{C}$   
 Křivka: 1..... vypařování (kondenzace)  
 2.....tání (tuhnutí)  
 3..... sublimace (desublimace)  
 1a.....metastabilní rovnováha s přechlazenou vodou ( $g \rightleftharpoons l$ )  
 b, c.....ohraničují fluidní oblast

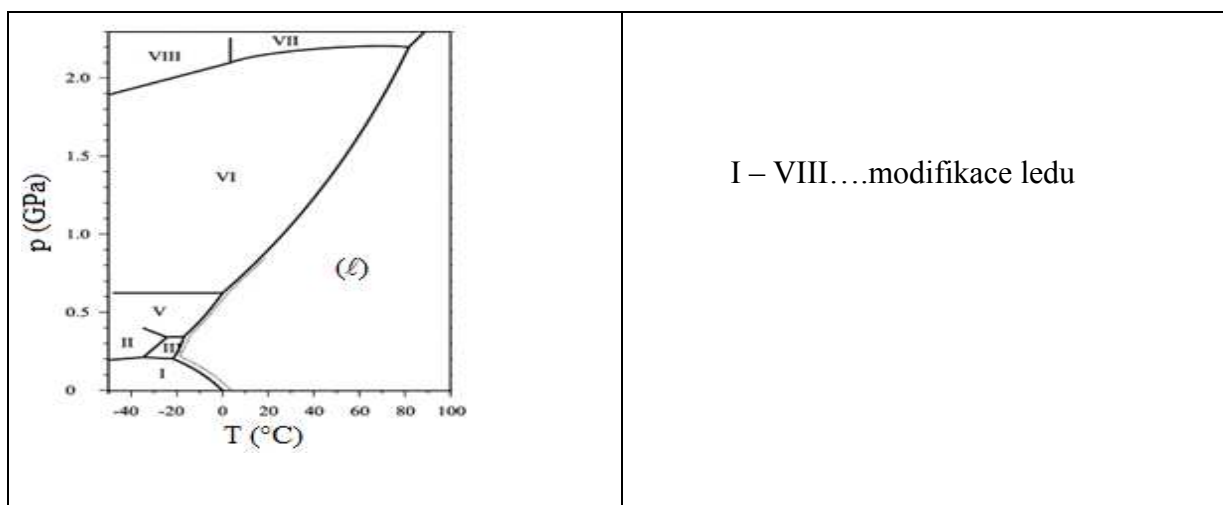
Obr. 3. 2: Fázový diagram vody.

Všechny tři křivky rozdělují rovinu na čtyři oblasti:

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

**Fluidní oblast** je ohraničena kritickou izotermou **b** a izobarou **c**. Není v ní možno rozlišit mezi kapalným a plynným stavem, a ani přechod do této oblasti není spojen se vznikem viditelného rozhraní. Tím se fluidní oblast liší od oblastí (s), (l), (g).

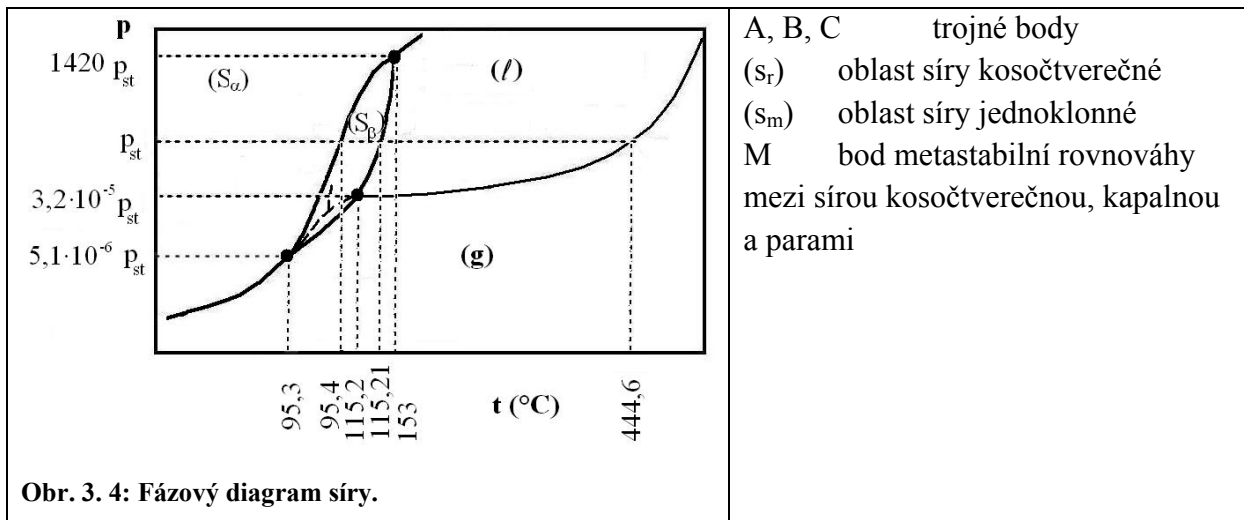
Fázový diagram vody je ve skutečnosti složitější (Obr.3.3). Existuje šest krystalických forem ledu, které mají analogii ve strukturních formách  $\text{SiO}_2$ . Nejběžnější fáze ledu (I) se vyznačuje hexagonální (šesterečnou) krystalovou strukturou. V této oblasti grafu se vyskytuje další metastabilní led s kubickou (krychlovou) strukturou, který se vyskytuje v horních vrstvách atmosféry. Ostatní pevné krystalické fáze jsou umělé (vznikají za velmi vysokých tlaků a nízkých teplot).



I – VIII....modifikace ledu

Obr. 3. 3: Část fázového diagramu vody

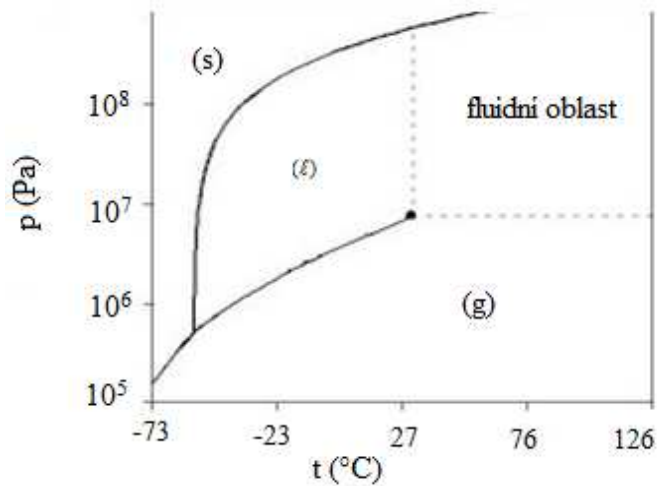
**Fázový diagram síry**



Obr. 3. 4: Fázový diagram síry.

**Fázový diagram oxidu uhličitého**

Oblast pevného skupenství CO<sub>2</sub> známe jako tzv. „suchý led“



Obr. 3. 5: Fázový diagram CO<sub>2</sub>

### 3.2.1.2 Rovnováha mezi dvěma fázemi

Clapeyronova rovnice (platí pro všechny fázové přeměny)

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}} \quad (3.2)$$

$\Delta H_m$ ..... molární enthalpie příslušné fázové přeměny

$\Delta V_m$ ..... změna molárního objemu při fázové přeměně

$p$ ..... tlak

$T$ ..... teplota

Je-li jedna fáze plynná, lze Clapeyronovu rovnici zjednodušit. Výsledkem je Clausiova-Clapeyronova rovnice. Ta platí pouze pro rovnováhy mezi dvěma fázemi, z nichž jedna je plynná. Vzhledem k velkému rozdílu molárních objemů páry  $V_2$  a kondenzované  $V_1$  (kapalné nebo tuhé) fáze lze pro nepříliš vysoké tlaky molární objem kondenzované fáze zanedbat a molární objem páry vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu:  $V_2 - V_1 \approx V_2 \approx \frac{RT}{p}$

Původní Clapeyronova rovnice pak přejde na diferenciální tvar:  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$

$$\boxed{\log \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_m}{2,3R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad \dots \text{starší verze Clausiovy-Clapeyronovy rovnice} \quad (3.3)$$

$$\boxed{\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad \text{Clausiova-Clapeyronova rovnice} \quad (3.4)$$

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

$$\begin{aligned} \text{Řešení: } \ln \frac{p_2}{p_1} &= -\frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_{\text{vyp}}} \ln \frac{p_2}{p_1} \\ T_2 &= \left( \frac{1}{373,15 \text{ K}} - \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{40660 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{150 \text{ kPa}}{101,3 \text{ kPa}} \right)^{-1} = 384,7 \text{ K} = \underline{111,5 \text{ }^\circ\text{C}} \end{aligned}$$

Teplota varu vody při tlaku 150 kPa je 111,5 °C

### 3.2.2 Dvousložkové soustavy

Mísitelnost složek ve dvousložkových soustavách může být:

- a) neomezená např. plyny, některé kapaliny a pevné látky,
- b) omezená, např. voda – olej,
- c) složky prakticky nemísitelné, např. voda – rtuť

#### 3.2.2.1 Způsob znázorňování fázových diagramů

Podle GFZ:  $v + f = s + 2$

- počet složek  $s = 2$  udává, že součet  $v + f = 4$ . Jsou tedy čtyři možnosti této rovnosti:

1.  $v = 0 \wedge f = 4$  V rovnováze jsou čtyři fáze a soustava nemá stupeň volnosti.
2.  $v = 1 \wedge f = 3$  Soustava obsahuje tři fáze a má tedy jen jeden stupeň volnosti.
3.  $v = 2 \wedge f = 2$  V soustavě jsou v rovnováze dvě fáze a stupeň volnosti je roven dvěma.
4.  $v = 3 \wedge f = 1$  Soustava tvoří jednu fázi a má tři stupně volnosti.

Protože pro jednu fázi v soustavě vychází počet stupňů volnosti tři, byl by potřeba trojrozměrný diagram (neboť  $v \leq 3$ ). V něm se obtížně znázorňuje. Užívají se plošné řezy izotermické nebo izobarické.

#### 3.2.2.2 Charakteristické typy fázových diagramů

Rozebereme následující situace:

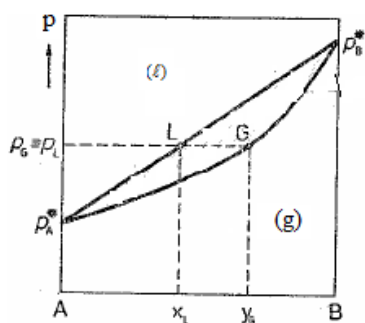
- A) Rovnováha kapalina - pára
- a) Látky jsou v kapalně fázi dokonale mísitelné např. plyny, někt. kapaliny a pevné látky,
  - b) Látky jsou v kapalně fázi nemísitelné, např. voda – olej,
  - c) Látky jsou v kapalně fázi omezeně mísitelné, např. voda – rtuť
- B) Rovnováha mezi kapalnou a pevnou fází

#### *A) Rovnováha kapalina – pára*

##### *a) Látky jsou v kapalně fázi dokonale mísitelné*

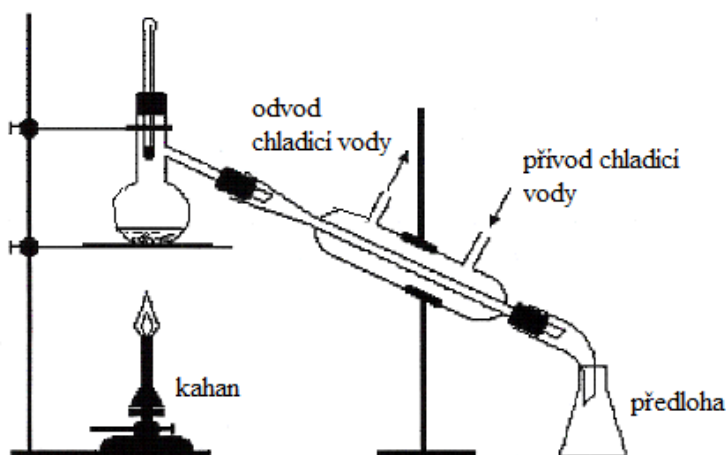
#### **Ideální soustavy**

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



Obr. 3. 6: Izotermický fázový diagram dvousložkové ideální soustavy.

$p_A^*$ ,  $p_B^*$  ...tlaky čistých složek A, B  
 $x_L$ .....molární zlomek složky v kapalné fázi  
 $y_G$ .....molární zlomek složky v plynné fázi  
 L, G.....stav fází, které jsou spolu v rovnováze  
 A, B.....čisté složky  
 $p_G$ ,  $p_L$ .....rovnovážný tlak



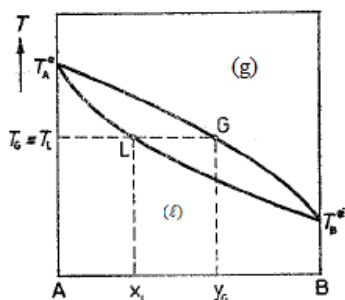
Obr. 3. 7: Destilační aparatura.

Destilace je nejpoužívanější metodou dělení směsí o různém bodu varu, čištění kapalných látek, nebo odstraňování rozpouštědel z méně těkavých látek. Podstatou destilace je uvedení kapaliny do varu přiváděním tepla a následné kondenzaci vzniklých par v oddělené části aparatury.

Rozlišujeme tyto druhy:

- 1) prostá destilace viz. Obr. 3.7
- 2) destilace za sníženého tlaku (látky s vysokou  $T_V$ )
- 3) destilace s vodní parou viz Obr. 3.12
- 4) rektifikace (mnohonásobná destilace)

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



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

Obr. 3. 8: Izobarický fázový diagram dvousložkové ideální soustavy.

### Rozpustnost plynů v kapalinách

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

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

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

Stejný princip nalezneme i v bublinkové limonádě. Základem je, že čím větší je tlak v kapalině, tím více plynu se v ní rozpustí. Když potom tlak snížíme, plyn se uvolní ve formě bublin.

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

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

### Koligativní vlastnosti – roztoky netěkavých látek

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

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

Tyto jevy nastanou při splnění dvou podmínek:

- a) rozpuštěná látka je netěkavá (tj. nepřispívá k tlaku par nad roztokem)
- b) mezi rozpouštědlem a látkou nesmí probíhat chemická reakce

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

**Ebulioskopický efekt**

Ebulioskopický efekt se projevuje zvýšením teploty varu roztoků netěkavých látek ve srovnání s čistým rozpouštědlem.

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

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

$T_v$  .....teplota varu roztoku

$T_v^*$  .....teplota varu čistého rozpouštědla

$m_B$  ..... molární koncentrace netěkavé látky v roztoku

$K_e$  ..... ebulioskopická konstanta

**Kryoskopický efekt**

Kryoskopický efekt se projevuje snížením teploty tuhnutí roztoků netěkavých látek ve srovnání s čistým rozpouštědlem.

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

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

$T_t^*$  .... teplota tuhnutí čistého rozpouštědla

$T_t$  .....teplota tuhnutí roztoku

$K_k$  ..... kryoskopická konstanta

$m_B$  ..... molární koncentrace netěkavé látky v roztoku

**Využití ebulioskopického a kryoskopického efektu**

Využívají se ke stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky (M můžeme měřit i pomocí osmotického tlaku).

Protože pro téměř všechna rozpouštědla je  $K_k > K_e$  je kryoskopie je citlivější metoda než ebulioskopie. Kryoskopie je téměř nezávislá na změnách atmosférického tlaku (ebulioskopie:  $T_v = f(p)$ ). Při použití ebulioskopie hrozí větší nebezpečí tepelného poškození rozpuštěné látky nebo její chemická reakce a rozpouštědlem. Ze zdravotního hlediska je vhodnější metoda kryoskopie. Při ní nedochází k nebezpečí úniku škodlivých výparů, jako při ebulioskopii.

**Osmotický tlak  $\pi$** 

Jestliže oddělíme roztok od rozpouštědla polopropustnou membránou (propouští molekuly rozpouštědla, ale ne částice rozpuštěné látky), bude rozpouštědlo samovolně vnikat do roztoku a zředovat ho (snaha vyrovnat chemické potenciály látek na obou stranách

membrány). Tento jev je **osmóza**. Chceme-li osmóze zabránit, musíme ze strany roztoku působit tlakem (= osmotický tlak  $\pi$ )

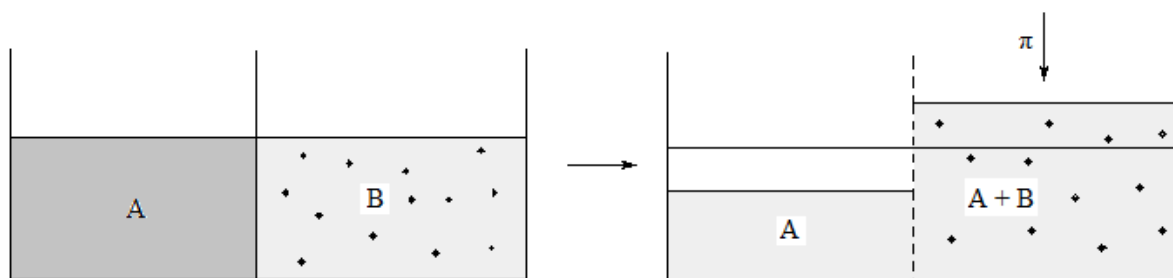
Van't Hoffova rovnice:  $\pi = RTc$  (3.9)

$T(K)$  ..... teplota

$V(m^3)$ ..... objem roztoku

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

$\pi(Pa)$ ..... osmotický tlak



Obr. 3. 9: Osmotický tlak.

Měření osmotického tlaku – osmometricky se např. určuje molární hmotnost rozpouštěných polymerních látek, protože jejich velké molekuly nemohou pronikat přes membránu.

### Reálné soustavy

- odchylky od Raoultova zákona

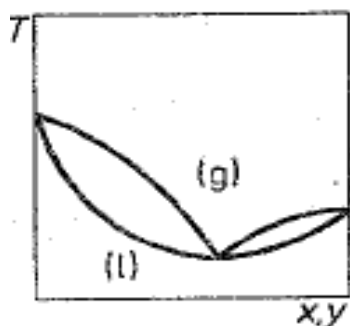
### Kladné odchylky

Celkový tlak nad dvousložkovým roztokem je vyšší než odpovídá Raoultovu zákonu.

Příčina: menší přitažlivé síly mezi částicemi než u čistých kapalin.

Např. aceton – sirouhlík

Azeotropická soustava s minimem bodu varu



Obr. 3. 10: Azeotropická soustava a minimem bodu varu.



Při destilaci roztoku s tímto fázovým diagramem (Obr. 3.10) oddestiluje azeotrop (směs o složení  $X_A$ ) a v destilační baňce zůstane složka, která byla v přebytku. Azeotropickou směs (tj. o složení  $X_A$ ) nelze destilací oddělit.

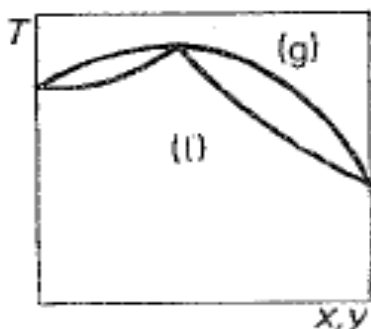
Např.  $H_2O - EtOH$  ( $X_A = 96$  obj % EtOH)

### **Záporné odchytky**

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

Např. aceton – chloroform

Azeotropická soustava s maximem bodu varu



**Obr. 3. 11 Azeotropická soustava s maximem bodu varu.**

V tomto případě se napřed oddestiluje složka, která je v nadbytku a v destilační baňce zůstane azeotropická směs.

Např.  $HNO_3 - H_2O$  ( $X_A = 68$  hmot% $HNO_3$ )

### **b) Látky jsou v kapalně fázi nemísitelné**

Kapaliny, pro které platí následující výklad spolu nesmí reagovat a jsou zanedbatelně mísitelné (voda + benzen, voda + anilin, voda + rtuť)

Chovají se nezávisle jedna na druhé. Parciální tlaky par složek ve směsi jsou totožné s tlaky par čistých složek. Pro celkový tlak par nad kapalnou soustavou platí:

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

$p_A^*$ .....tlak čisté látky A

$p_B^*$ .....parciální tlak čisté látky B

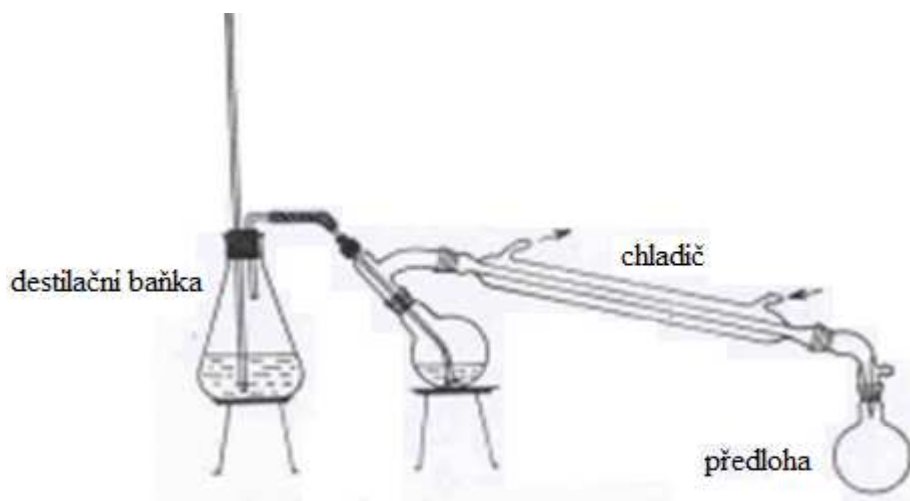
Soustava vře při nižší teplotě, než kterákoli z čistých složek. Teplota, při níž směs vře, nezávisí na množství složek. Zůstává konstantní, dokud se těkavější složka zcela nevypaří. Pak se teplota víceméně skokem změní až na teplotu varu méně těkavé složky.

Využití: destilace s vodní párou:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*} \quad (3.11)$$

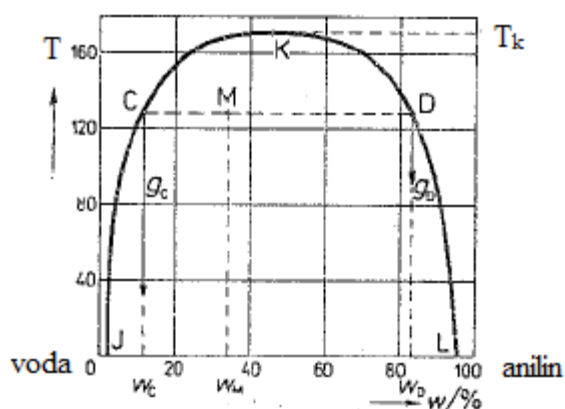
$n_A, n_B$  ...látková množství látek A, B v destilátu

Destilací s vodní parou se většinou čistí látky, které jsou ve vodě málo rozpustné a při bodu varu vody mají znatelný tlak nasycených par. Při této destilaci se do destilované směsi zavádí vodní pára, vyvíjená v oddělené nádobě.



Obr. 3. 12: Destilační aparatura pro destilaci s vodní parou.

**c) Látky jsou v kapalné fázi omezeně mísitelné**



$T_k$ .....kritická rozpouštěcí teplota. Nad touto teplotou jsou složky dokonale mísitelné

C.....anilin nasycený vodou

K.....stejně složení obou fází

$w_C$ .....hmotnostní zlomek látky C

$w_D$ .....hmotnostní zlomek látky D

Obr. 3. 13: Fázový diagram soustavy voda – anilin.

Např. voda – anilin

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

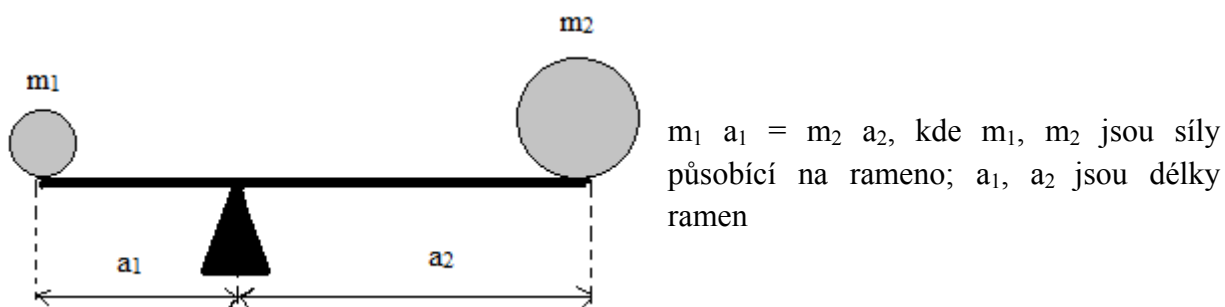
1) voda nasycená anilínem (C)

2) anilin nasycený vodou (D)

Mísíme-li spolu vodu a anilín, zprvu se jedna kapalina v druhé rozpouští. Když se vytvoří nasycený roztok, začnou se vedle sebe objevovat dvě kapalně fáze: nasycený roztok vody v anilínu a nasycený roztok anilínu ve vodě. Při dané teplotě mají tyto roztoky stálou koncentraci a označují se konjugované roztoky. Přídavkem vody nebo anilínu se mění pouze jejich vzájemné zastoupení v soustavě.

Jestliže teplota podporuje vzájemnou rozpustnost kapalin, budou se body charakterizující složení konjugovaných roztoků k sobě přibližovat při zvyšování teploty. Při dostatečně vysoké teplotě splynou v jediný bod (K), při kterém mají obě fáze stejné složení. To znamená, že se již neoddělují. Nad touto teplotou, která se nazývá *kritická rozpouštěcí teplota*, jsou obě složky dokonale mísitelné a tvoří při libovolném složení celé soustavy vždy jen jednu fázi.

Pokud je soustava ve stavu dvou fází, je zastoupení obou fází je dáno pákovým pravidlem:



Obr. 3. 14: Pákové pravidlo.

Postupujeme takto:

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

$n_C$ .....látkové množství fáze dané bodem C

$n_D$ .....látkové množství fáze dané bodem D

$x$ .....molární zlomky

bdobně:

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

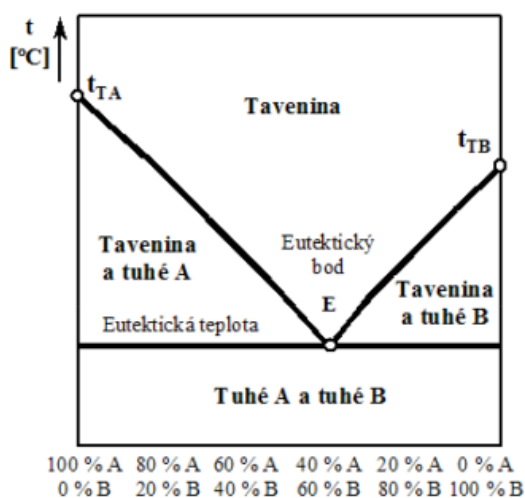
$g_C$ .....hmotnost fáze dané bodem C

$g_D$ .....hmotnost fáze dané bodem D

$w$ .....hmotnostní zlomky

**B) Rovnováha mezi kapalnou a pevnou fází**

[ p ] – při konstantním tlaku



Obr. 3. 15: Fázový diagram soustavy s eutektickým bodem.

V laboratorní i technické praxi (metalurgii) se často setkáme se soustavami dokonale mísitelných v kapalně fázi, ale prakticky nemísitelných ve fázi pevné (soustava bismut – kadmium). Typickým příkladem popisu jejich fázového chování je fázový diagram s eutektickým bodem (E). *Eutektický bod* udává eutektické složení soustavy eutektickou teplotu. *Eutektická teplota* je nejnižší teplota, při které v uvedené soustavě může existovat kapalina.

Při teplotě  $T_E$  je v kapalně fázi tavenina o složení daném bodem E (eutektikum). Při dalším snížení celá tavenina ztuhne.

S eutektickými soustavami se setkáváme i v oblastech mimo metalurgii, často u vodných roztoků solí. Pro soustavu led – NaCl je eutektická teplota  $-21,2\text{ }^\circ\text{C}$  a eutektikum obsahuje 22,4 hmot. % NaCl. Protože eutektické směsi tají při konstantní teplotě, používají se jako chladicí lázně s konstantní nízkou teplotou.

**3.2.3 Třísložkové soustavy****3.2.3.1 Způsob znázorňování fázových diagramů**

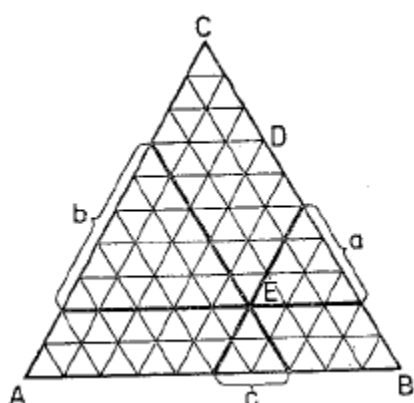
V třísložkových soustavách mohou nastávat různé případy podle vzájemné mísitelnosti nebo nemísitelnosti jednotlivých složek. Z pohledu fázového diagramu nastává problém, jak v něm zvládnout všechny čtyři stupně volnosti. Pokud by se totiž v diagramu měly plnohodnotně znázornit části odpovídající jedné fázi, byl by k tomu potřebný 4-rozměrný diagram, jak plyne z následujícího výpočtu.

$$\text{GFZ: } v + f = s + 2, s = 3 \Rightarrow v + f = 5$$

$$\text{Pokud } f = 1, \text{ pak } \boxed{v = 4}$$

Problém se řeší tím způsobem, že zvolíme konstantní teplotu a tlak, získáme plošný diagram, tzv. Gibbsův trojúhelník.

Za nezávisle proměnné se zvolí molární zlomky dvou složek  $x_A$ ,  $x_B$ . Molární zlomek třetí složky je tím dán ( $x_C = 1 - x_A - x_B$ ). Na strany rovnostranného trojúhelníka se nanášejí molární zlomky tak, že jejich hodnoty vzrůstají směrem k vrcholům A, B, C, které odpovídají čistým složkám. Strany trojúhelníka znázorňují složení binární soustavy. Body uvnitř trojúhelníka udávají složení tříložkové (ternární) soustavy.



Molární zlomky v bodě D:

0,3 složky B (tj. 30%)

0,7 složky C (tj. 70%)

Molární zlomky v bodě E:

0,3 složky A (tj. 30%)

0,7 složky B (tj. 70%)

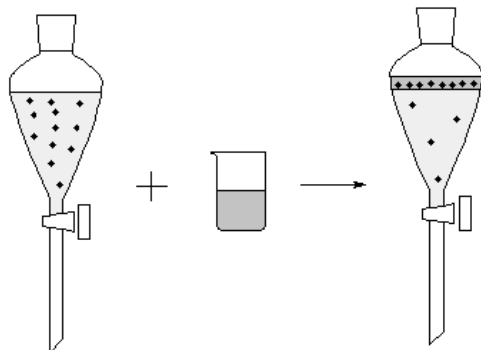
0,2 složky C (tj. 20%)

Obr. 3. 16: Gibbsův trojúhelník.

### 3.2.3.2 Rozdělovací rovnováhy (extrakce)

Přidáme-li k heterogenní soustavě tvořené dvěma nemísitelnými kapalinami třetí složku, která se v nich rozpustí, ustálí se po čase tzv. *rozdělovací rovnováha*. Při ní se rozpuštěná látka rozdělí mezi obě kapalně fáze v určitém poměru, který můžeme zjistit termodynamicky.

Rozdělovací rovnováhy jsou základem extrakce (vytřepávání) látek z jednoho rozpouštědla do druhého, v kterém jsou tyto látky rozpustnější. Tímto způsobem můžeme látky zbavit nežádoucích příměsí, např. organické látky anorganických solí, které jsou většinou v organických rozpouštědlech málo rozpustné. Extrakce je převedení látky z kapalně nebo pevně směsi do malého objemu rozpouštědla.



Obr. 3. 17: Znázornění extrakce.

Za rovnováhy musí být chemické potenciály rozpuštěné látky v obou rozpouštědlech stejné, tj. termodynamická podmínka rovnováhy.

$\mu_1 = \mu_2$ , toto lze vyjádřit rovnicí:

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

úpravou vztahu dostáváme:

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

Konstanta  $K_r$  se nazývá **rozdělovací konstanta**.

Vztah (3.14) je vyjádřením tzv. rozdělovacího zákona, podle kterého platí:

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

Pro zředěné roztoky můžeme místo aktivit používat koncentrace ( $a \rightarrow c$ ) a rozdělovací zákon psát ve formě:

$$k_r = \frac{c_1}{c_2}$$

$k_r$  je rozdělovací koeficient;  $c_1$ ,  $c_2$  jsou molární koncentrace rozpuštěné látky v kapalině.

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

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

Řešení: 
$$K = \frac{c_1}{c_2} = \frac{\frac{0,3}{250}}{\frac{7,2}{50}} = 120$$

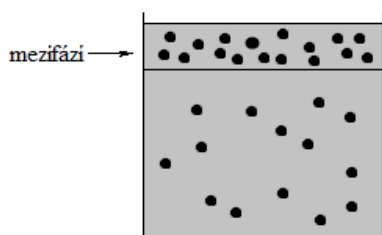
Rozdělovací koeficient je 120.

### 3.2.3.3 Rovnováhy v mezifázových oblastech

#### **Základní pojmy**

Adsorpce je jeden z nejčastějších jevů na rozhraní fází. V heterogenní soustavě má každá fáze jiné vlastnosti, např. hustotu, koncentraci apod. Na fázovém rozhraní se proto vlastnosti fází mění skokem. Rozhraní fází není pouhý předěl, zejména stýká-li se tuhá fáze s roztokem nebo plynem. Účinkem adsorpčních sil se na povrchu tuhé fáze mimořádně *zvětšuje* koncentrace roztoku nebo plynu, tím i jejich reaktivnost, takže dochází k částečným nebo úplným chemickým změnám. Vrstvu na fázovém rozhraní, která se složením i vlastnostmi výrazně liší od stýkajících se fází, označujeme jako **mezifázi**. Svými chemickými důsledky se rovnováhy na mezifázi liší od čistě fyzikálních fázových rovnováh. Jedná se o zvýšení koncentrace složky v tenké vrstvě na mezifázi ve srovnání se stejně tlustou vrstvou uvnitř dané fáze.

Negativní adsorpce je *snížení* koncentrace jedné ze složek v mezifázi.



Obr. 3. 18: Znázornění mezifázi.

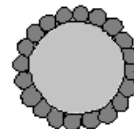
Látky, na jejichž povrchu dochází k adsorpci, nazýváme absorbenty. Adsorbující se látky označujeme společným názvem adsorbáty.

Příklad: Adsorpce plynů na aktivní uhlí.

adsorbát      adsorbent

Rozlišujte pojmy:      Absorbovat (do celého objemu)

Adsorbovat (na povrch)



### Adsorpce

podle povahy sil poutajících adsorbát na adsorbentu rozlišujeme adsorpci:

1) Fyzikální: poutání adsorbátu způsobují van der Waalsovy (a podobné) interakce. Může vznikat polymolekulární vrstva. Interakce má delší dosah, ale síly jsou slabé.

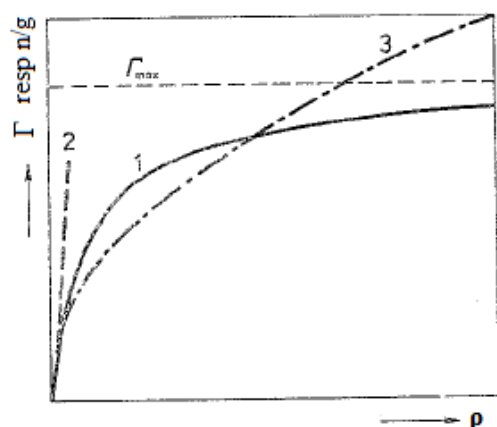
2) Chemická (= chemisorpce): Mezi adsorbátem a adsorbentem vznikají chemické vazby. Tento typ adsorpce je o hodně silnější než předchozí. Povrch adsorbentu se pokryje monomolekulární vrstvou.

Po určité době na jednotkovém povrchu adsorbentu a koncentrací v roztoku se ustálí rovnovážný stav = nazývaný *adsorpční rovnováha*. Čím je koncentrace adsorbátu v roztoku nebo plynné fázi vyšší, tím více se adsorbují látky na povrchu. Závislost naadsorbovaného množství adsorbátu na jeho koncentraci v roztoku (nebo v plynu) při dané teplotě charakterizují tzv. **adsorpční izotermy**.

## Adsorpční izotermy

Adsorpční izotermy popisují závislost naadsorbovaného množství na tlaku (adsorpce plynu) nebo na koncentraci (adsorpce látky z roztoku) při stálé teplotě.

Podle tvaru je dělíme na tři typy: Langmuirova izoterma  
Henryho izoterma  
Freundlichova izoterma



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

Obr. 3. 19: Adsorpční izotermy plynů.

### Langmuirova izoterma

Vztah pro adsorpční izotermu odvodil teoreticky Irving Langmuir v roce 1916.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} \cdot bc}{1 + bc} \quad (3.15)$$

$\Gamma$  ..... naadsorbované množství látky na jednotkovém povrchu (tzv. povrchový nadbytek)

$\Gamma_{\max}$  ..... maximální možné naadsorbované množství látky na jednotkový povrch

$c$  ..... koncentrace (tlak) adsorbátu v roztoku

$b$  ..... adsorpční koeficient

### Henryho izoterma

Je-li nízká koncentrace (tlak) adsorbované látky přechází Langmuirova izoterma (3.15) na izotermu Henryho (3.16), neboť pro velmi malé  $c$  je  $bc \rightarrow 0$ . Dosazením do Langmuirovy izotermy dostaneme

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

$$\Gamma = \Gamma_{\max} bc = kc$$

$$\Gamma = kc \quad (3.16)$$



**Freundlichova izoterma**

$$\frac{n}{g} = k \cdot c^{1/m} \quad (3.17)$$

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

$c$  ..... koncentrace adsorbované látky

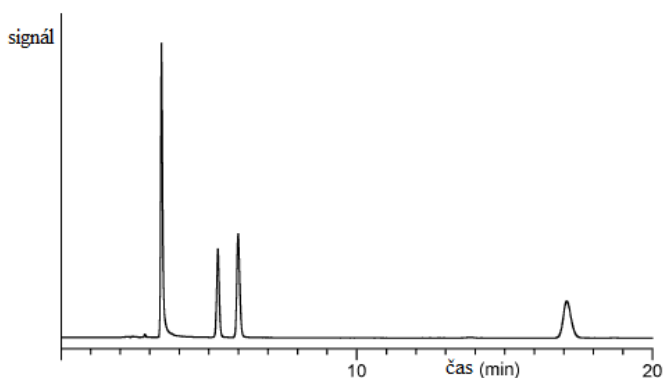
$k, m$  .... experimentální konstanty

**Využití adsorpce:**

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

Adsorpční chromatografie využívá rozdílné adsorpční afinity použitého adsorbentu k jednotlivým složkám směsi. Odlišné látky jsou různě silně naadsorbovány, a proto jsou unášeny různými rychlostmi. Dojde k rozdělení směsi. Rychlost pohybu je charakteristická pro danou látku.

V chromatografii se vzorek nanáší mezi dvě fáze. Jedna je nepohyblivá a nazývá se **stacionární fáze (adsorbent)**. Přes ni se pohybuje druhá, která se proto nazývá **mobilní fáze (adsorbáty v roztoku)**. Pohybem mobilní fáze je touto soustavou vzorek unášen. Složky vzorku, které lnou ochotněji ke stacionární fázi než k fázi mobilní, se při pohybu zdržují více než jiné složky, které se ke stacionární fázi poutají hůře. Tím se postupně složky od sebe separují. Chromatogram znázorňuje píky. Poloha píku určuje kvalitu. Kvantita se určuje z plochy pod píkem.



**Obr. 3. 20: Chromatogram.**

## 4. Chemické rovnováhy

U chemických reakcí se setkáváme s rovnováhami jak homogenními, tak heterogenními. Homogenní chemické rovnováhy se ustavují u reakcí, které probíhají v plynné fázi a v roztocích. Předpokladem pro ustavení chemické rovnováhy je, aby reakce mohla současně probíhat v obou protichůdných směrech. Taková reakce se nazývá **vratná**. Rovnovážný stav se pak vyznačuje tím, že obě protichůdné reakce v něm dosahují stejné rychlosti, takže výsledná množství všech složek, které se účastní reakce, se nemění.

### 4.1 Podmínky ustálení chemické rovnováhy

Guldberg, Waage (1863)

- 1) Reakce musí být vratná.
- 2) Za časovou jednotku vznikne právě tolik produktů, jako se jich rozpadne.

### 4.2 Rovnovážná konstanta

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

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

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

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ..... stechiometrické koeficienty

$a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_C$ ,  $a_D$  ..... aktivity složek

Součin rovnovážných relativních látkových koncentrací produktů dělený součinem rovnovážných relativních koncentrací reaktantů je za daných podmínek konstantní a rovná se rovnovážné konstantě dané chemické reakce.

Je-li  $K < 1$  v reakční směsi převažují reaktanty.

Je-li  $K = 1$  je koncentrace reaktantů a produktů stejná.

Je-li  $K > 1$  v reakční směsi převažují produkty.

### 4.3 Afinity $\bar{A}$ chemické reakce

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

$\mu_i$  ..... chemický potenciál i-té složky

$\nu_i$  ..... obecný symbol stechiometrického koeficientu i-té látky

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

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

$L_i$  ...obecný symbol pro látku

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

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

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

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

#### 4.4 Van't Hoffova reakční izoterma:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_a \quad (4.4)$$

V případě zředěného roztoku lze místo aktivit dosadit koncentrace:

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

#### 4.5 Rovnováha v heterogenní reakční soustavě

Aktivity pevných látek v rovnováze jsou jednotkové.  $a(s) = 1$

*Příklad: Určete rovnovážnou konstantu reakce  $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$*

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

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

#### 4.6 Ovlivnění chemické rovnováhy (Le Chatelierův-Braunův princip)

Při ovlivňování rovnováhy se uplatňuje princip akce a reakce aplikovaný na chemické děje. Nazývá se **Le Chatelierův-Braunův princip** (1884 – 1888).

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

### 4.6.1 Vliv teploty

Exotermická reakce:  $K_a$  s rostoucí teplotou klesá

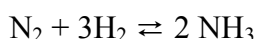
Endotermická reakce:  $K_a$  s rostoucí teplotou roste

a) při konstantním tlaku

b) při konstantním objemu

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

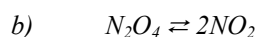
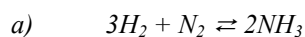
### 4.6.2 Vliv tlaku



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

Projevuje se jen u plynů v reakcích, kde se liší počet molekul na levé a pravé straně rovnice.

*Příklad: Jak podpoříme reakci ve směru doprava?*



Řešení: a) Zvýšením tlaku. Na levé straně jsou 4 molekuly a na pravé straně 2 molekuly plynů.

b) Snížení tlaku. Na levé straně je jedna molekula a na pravé straně 2 molekuly plynu.

c) Změna tlaku reakci neovlivní. Počet molekul na obou stranách je stejný.

### 4.6.3 Vliv počátečního složení reakční směsi

Zvýšení počáteční koncentrace reagující látky v reakční soustavě podporuje takovou reakci, při níž se přidaná látka spotřebovává. Snížení koncentrace podporuje reakci ve směru, v němž se odebíraná látka tvoří. Přísady látek, které se neúčastní reakce (inertní látky), reakční směs zředí. Je-li  $\Delta v > 0$  ( $\Delta v = \gamma + \delta - \alpha - \beta$ ), přítomnost inertní látky zvyšuje výtěžek reakce.

Pro  $\Delta v < 0$  působí opačně. Pro  $\Delta v = 0$  inertní látka na rovnováhu nepůsobí.

## Seznam obrázků

### *Kapitola 2. Termodynamika*

Obr. 2. 1 : Termodynamická soustava a okolí.....	5
Obr. 2. 2: Určení fází a složek.....	7
Obr. 2. 3: Znázornění rozdílu mezi intenzivními a extenzivními veličinami.....	7
Obr. 2. 4: Znázornění reakčních tepel.....	15
Obr. 2. 5: Maxvelovo rozdělení rychlosti molekul O <sub>2</sub> při různých teplotách.....	24
Obr. 2. 6: Maxvelovo rozdělení rychlosti molekul tří různých plynů při 273,15 K.....	24
Obr. 2. 7: Boltzmannovo rozdělení energií částic plynu při různých teplotách.....	24
Obr. 2. 8: Schématické znázornění postupu výpočtu změny entropie při nevratných dějích, myšlenkově rozdělených na dva dílčí děje vratné.....	27
Obr. 2. 9: Schéma změn při plynulém zahřívání ledu.....	30
Obr. 2. 10: Kalorimetr užívaný v laboratořích National Bureau of Standards.....	36
Obr. 2. 11: Improvizované zařízení pro měření kalorimetrických dat ve školní laboratoři.....	37
Obr. 2. 12: Příklad závislosti teploty na čase při kalorimetrickém měření.....	38

### *Kapitola 3. Fázové rovnováhy*

Obr. 3. 1: Složky, fáze, skupenství.....	39
Obr. 3. 2: Fázový diagram vody.....	41
Obr. 3. 3: Část fázového diagramu vody.....	41
Obr. 3. 4: Fázový diagram síry.....	42
Obr. 3. 5: Fázový diagram CO <sub>2</sub> .....	42
Obr. 3. 6: Izotermický fázový diagram dvousložkové ideální soustavy.....	45
Obr. 3. 7: Destilační aparatura.....	45
Obr. 3. 8: Izobarický fázový diagram dvousložkové ideální soustavy.....	46
Obr. 3. 9: Osmotický tlak.....	48
Obr. 3. 10: Azeotropická soustava a minimum bodu varu.....	48
Obr. 3. 11 Azeotropická soustava s maximum bodu varu.....	49
Obr. 3. 12: Destilační aparatura pro destilaci s vodní parou.....	50
Obr. 3. 13: Fázový diagram soustavy voda – anilin.....	50
Obr. 3. 14: Pákové pravidlo.....	51
Obr. 3. 15: Fázový diagram soustavy s eutektickým bodem.....	52
Obr. 3. 16: Gibbsův trojúhelník.....	53
Obr. 3. 17: Znázornění extrakce.....	53
Obr. 3. 18: Znázornění mezifází.....	55
Obr. 3. 19: Adsorpční izotermy plynů.....	56
Obr. 3. 20: Chromatogram.....	57

## Použité informační zdroje

- [1] BRDIČKA, Rudolf a Jiří DVORÁK. *Základy fyzikální chemie*. 2. přeprac. vyd. Praha: Academia, 1977. 850 s.
- [2] CÍDLOVÁ, Hana. *Laboratorní cvičení z fyzikální chemie*. Pdf MU, Brno 2003, 123 s. ISBN 80-210-3300-2.
- [3] CÍDLOVÁ, Hana, et. al. *Destilační aparatura*. [online]. [cit. 11.4.2008]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wchem/sm/hc/labtech/soubory/ulohy/10Destil.pdf>.
- [4] CÍDLOVÁ, Hana a Libuše TRNKOVÁ. *Řešené příklady z fyzikální chemie III. Molekulární transport, teorie reakční rychlosti*. Brno: Masarykova univerzita v Brně, 2005. 81 s. 1. vyd. ISBN 80-210-3755-5.
- [5] ČAKRT, Miroslav. *Praktikum z analytické chemie*. 1. vydání. Bratislava: Alfa, 1989, 644 s. ISBN 80-05-00112-6.
- [6] *Destilační aparatura*. [online]. [cit. 9.4.2008]. Dostupné z : <http://www.kralupy.cz/dg/www2/stranky/chemie/destilace.htm>.
- [7] *Ebulioskopický efekt*. [online]. [cit. 14.2.2012]. Dostupné z: <http://leccos.com/index.php/clanky/ebulioskopie>.
- [8] *Eutektický bod*. [online]. [cit. 13.2.2012]. Dostupné z: [http://www.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/CH\\_predn06-Fr1.pdf](http://www.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/CH_predn06-Fr1.pdf).
- [9] *Fázový diagram vody*. [online]. [cit. 11.3.2012]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167483801003326>.
- [10] FISCHER, Otto. *Fyzikální chemie*. 1. vydání. SPN Praha 1983, 336 s.
- [11] GREENWOOD, N., Alan EARNSHAW a František JURŠÍK. *Chemie prvků*. Vyd. 1. Praha: Informatorium, 1993, 793 s. ISBN 80-85427-38-91.
- [12] *Hess's law*. [online]. [cit. 28.3.2012]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Hess%27s\\_law](http://en.wikipedia.org/wiki/Hess%27s_law).
- [13] *Chromatogram*. [online]. [cit. 15.4.2012]. Dostupné z: [http://www.zdravkakv.cz/vyuka/chemie/Analyticka\\_chemie/DFA/ANL\\_3/Chromatografie\\_souhrn.htm](http://www.zdravkakv.cz/vyuka/chemie/Analyticka_chemie/DFA/ANL_3/Chromatografie_souhrn.htm).
- [14] JACOBS, Marc. *Suchý led*. [online]. [cit. 29.3.2008]. Dostupný z: [http://sk.wikipedia.org/wiki/Obr%C3%A1zok:Carbon\\_dioxide\\_pressure-temperature\\_phase\\_diagram\\_SK.jpg](http://sk.wikipedia.org/wiki/Obr%C3%A1zok:Carbon_dioxide_pressure-temperature_phase_diagram_SK.jpg).
- [15] KABÁTKOVÁ, Šárka. *Tvorba studijního materiálu pro výuku fyzikální chemie se zaměřením na koloidní soustavy a optické metody: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2011. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [16] KIŠOVÁ L., TRNKOVÁ L. *Příklady z fyzikální chemie*. PřF MU, Brno 1991, 42 s.

- [17] KLOUDA, Pavel. *Fyzikální chemie – studijní text pro SPŠCH*. 2. vyd. Ostrava: nakladatelství Pavel Klouda, 2002. ISBN 80-86369-06-4.
- [18] *Lawrence Joseph Henderson*. [online]. [cit. 9.4.2012]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Lawrence\\_Joseph\\_Henderson](http://en.wikipedia.org/wiki/Lawrence_Joseph_Henderson).
- [19] MOKRÁ, Zuzana. *Tvorba studijního materiálu pro výuku obecné chemie II*: diplomová práce. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [20] MOORE, Walter J. *Fyzikální chemie: Physical chemistry (Orig.)*. Translated by Čestmír Černý - Alexandr Schütz. 2. nezměň. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981. 974 s.
- [21] NOVOTNÝ, Vladimír. *Fyzikální chemie*. 2. vydání. SNTL – Nakladatelství technické literatury, n. p. 1984, 276 s.
- [22] *Phase Rule*. [online]. [cit. 6.4.2012]. Dostupné z: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/equilibria/phaserule.html](http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/phaserule.html).
- [23] *Recherches thermochemiques*. [online]. [cit. 9.4.2012]. Dostupné z: <http://www.chemteam.info/Chem-History/Hess-1840.html>.
- [24] VACÍK, J., et. al. *Přehled středoškolské chemie*. 2. vydání. Praha. SPN, 1999, 368 s. ISBN 80-7235-108-7.
- [25] VALENTOVÁ, Libuše. *Tvorba studijního materiálu pro výuku fyzikální chemie se zaměřením na termodynamiku, fázové rovnováhy a chemické rovnováhy: bakalářská práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí bakalářské práce: Hana Cídllová.
- [26] VALOVÁ, Barbora. *Tvorba studijního materiálu pro výuku obecné chemie I: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pdf, 2008. Vedoucí diplomové práce: Hana Cídllová.
- [27] *Vapor Pressure*. [online]. [cit. 6.4.2012]. Dostupný z World Wide Web: <http://http-server.carleton.ca/~rburk/chem1000/tutorials/tut15-09.htm>
- [28] ZÝKA, Jaroslav. *Analytická příručka I*. 4. vydání. Praha: SNTL, 1988.