



CHEMIE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ I

Environmentální procesy

(07)

Osud chemických látek v prostředí

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Osud chemických látek v prostředí

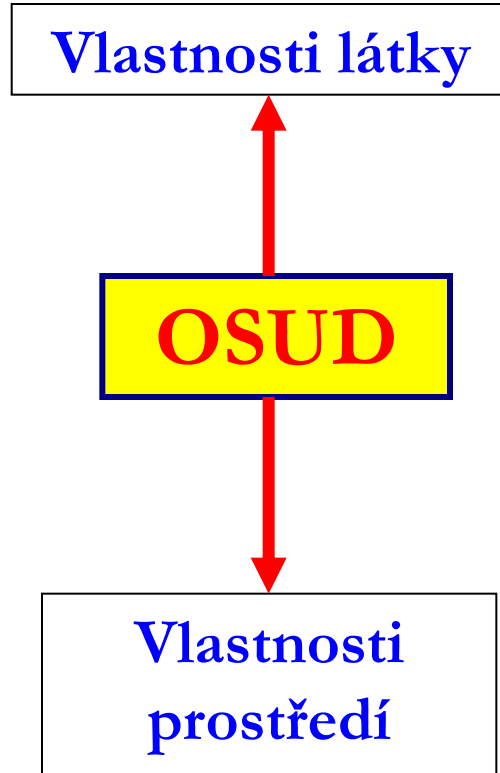
Osud chemických látek v prostředí – transport, transformace –
základní pojmy a vztahy.

Environmentální rozhraní a chemická rovnováha.

Termodynamické stavové veličiny

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních
energií

Osud chemických látek v prostředí



Fyzikálně-chemické vlastnosti řídící environmentální distribuci chemických látek

Molekulová hmotnost, Struktura

Hydrofóbcita, Polarita, Reaktivita

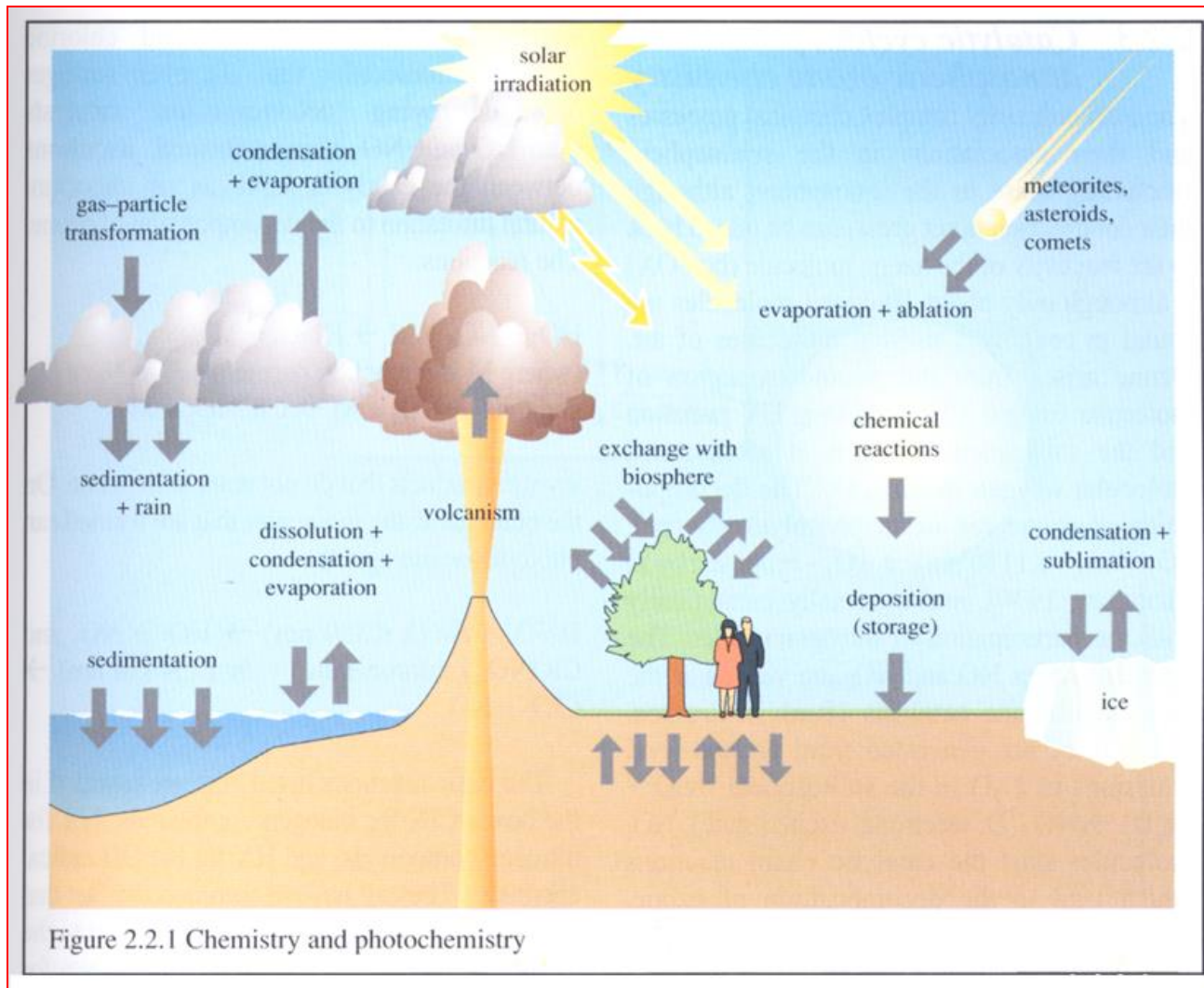
Tenze par, Rozpustnost ve vodě

Rozpustnost v tucích, Adsorptivita

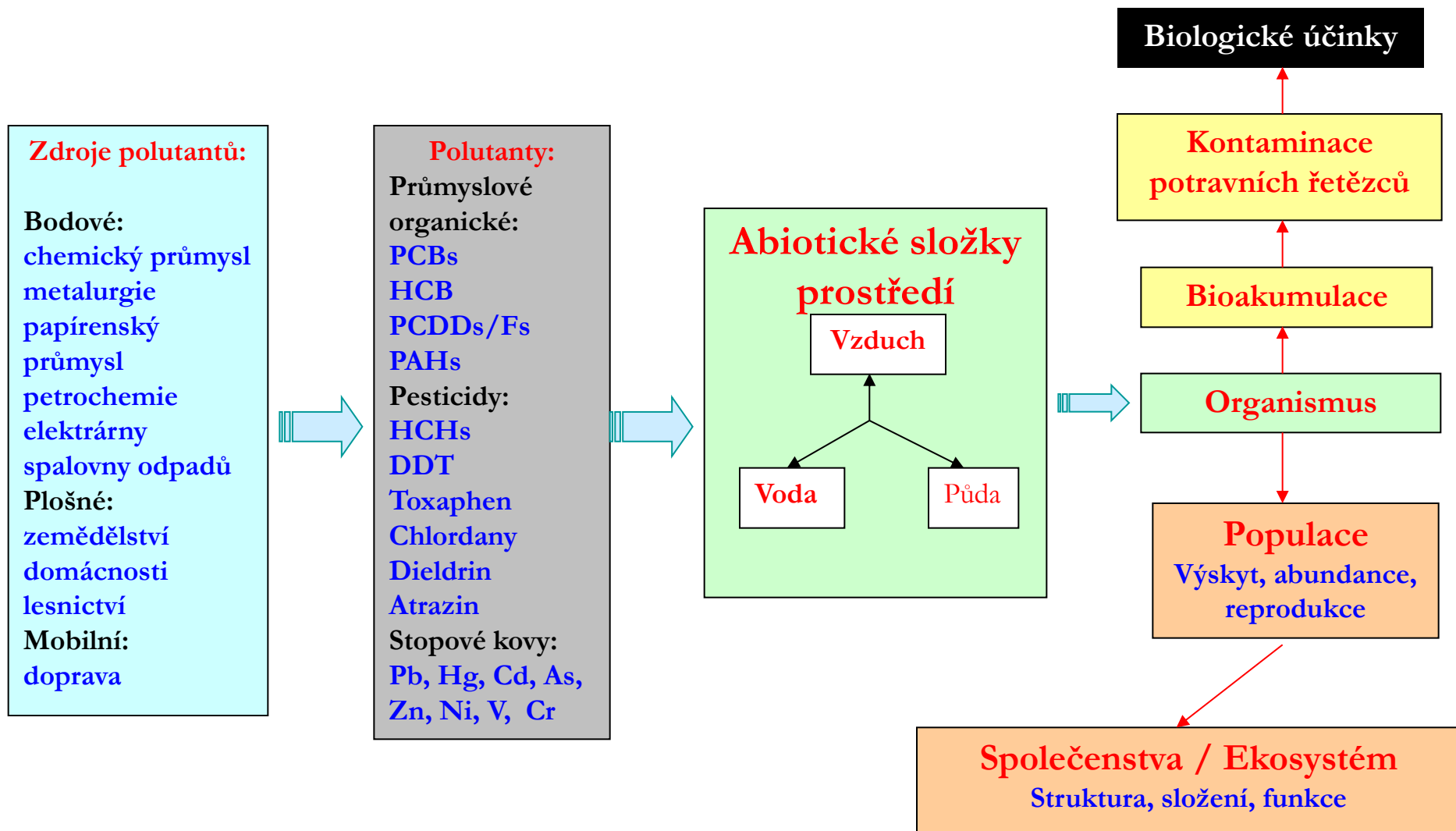
Henryho konstanta, K_{OW}

$K_{Water/air}$, $K_{Particle/air}$, $K_{Water/bio}$, $K_{Particle/water}$, $K_{Water/soil}$

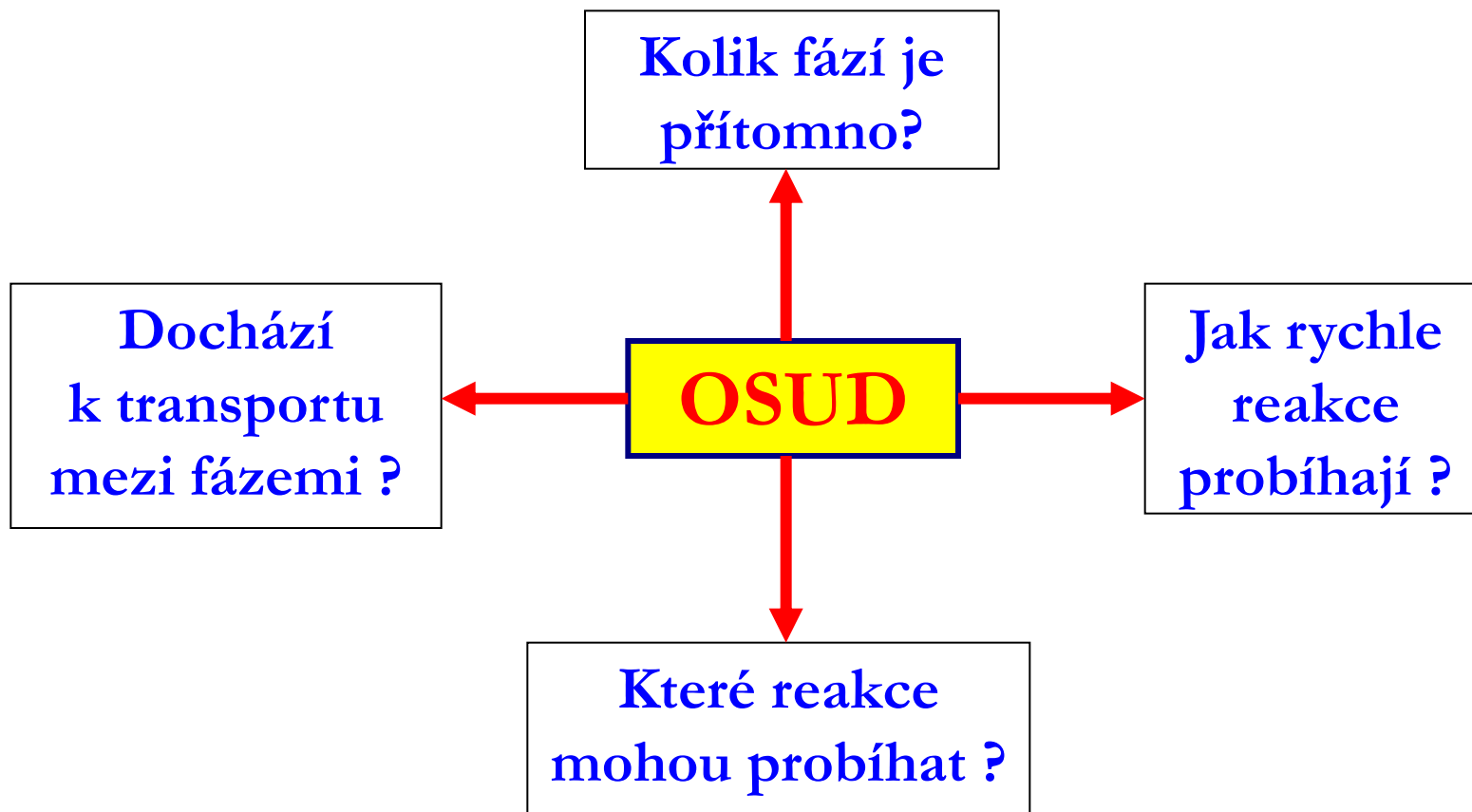
Environmentálně-chemické vlastnosti řídící environmentální distribuci látek



Polutanty, jejich zdroje, distribuce v prostředí, vstup do živých organismů a potenciální vlivy na různé úrovně živých organismů



Osud chemických látek v prostředí



Osud chemických látek v prostředí

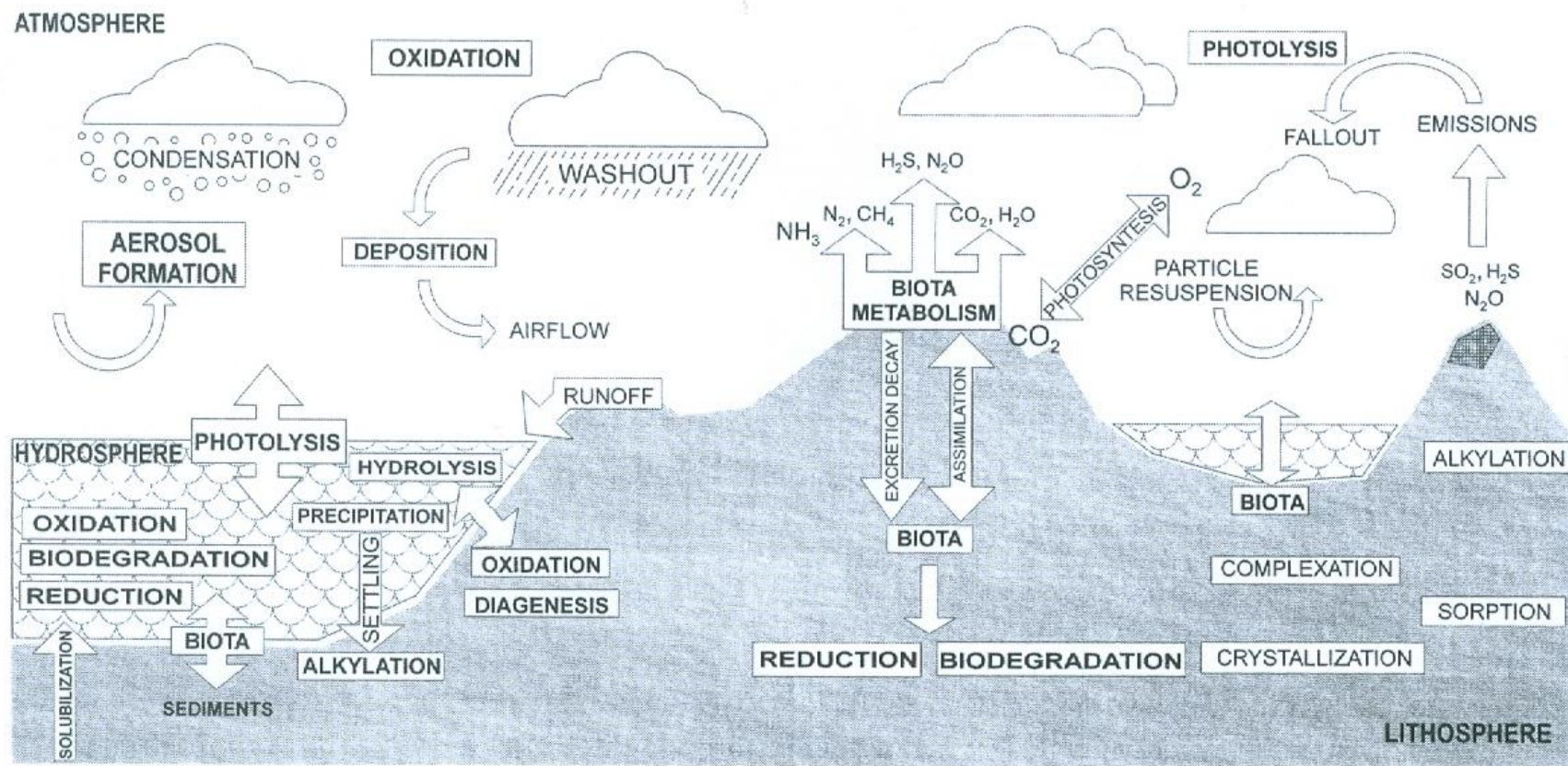
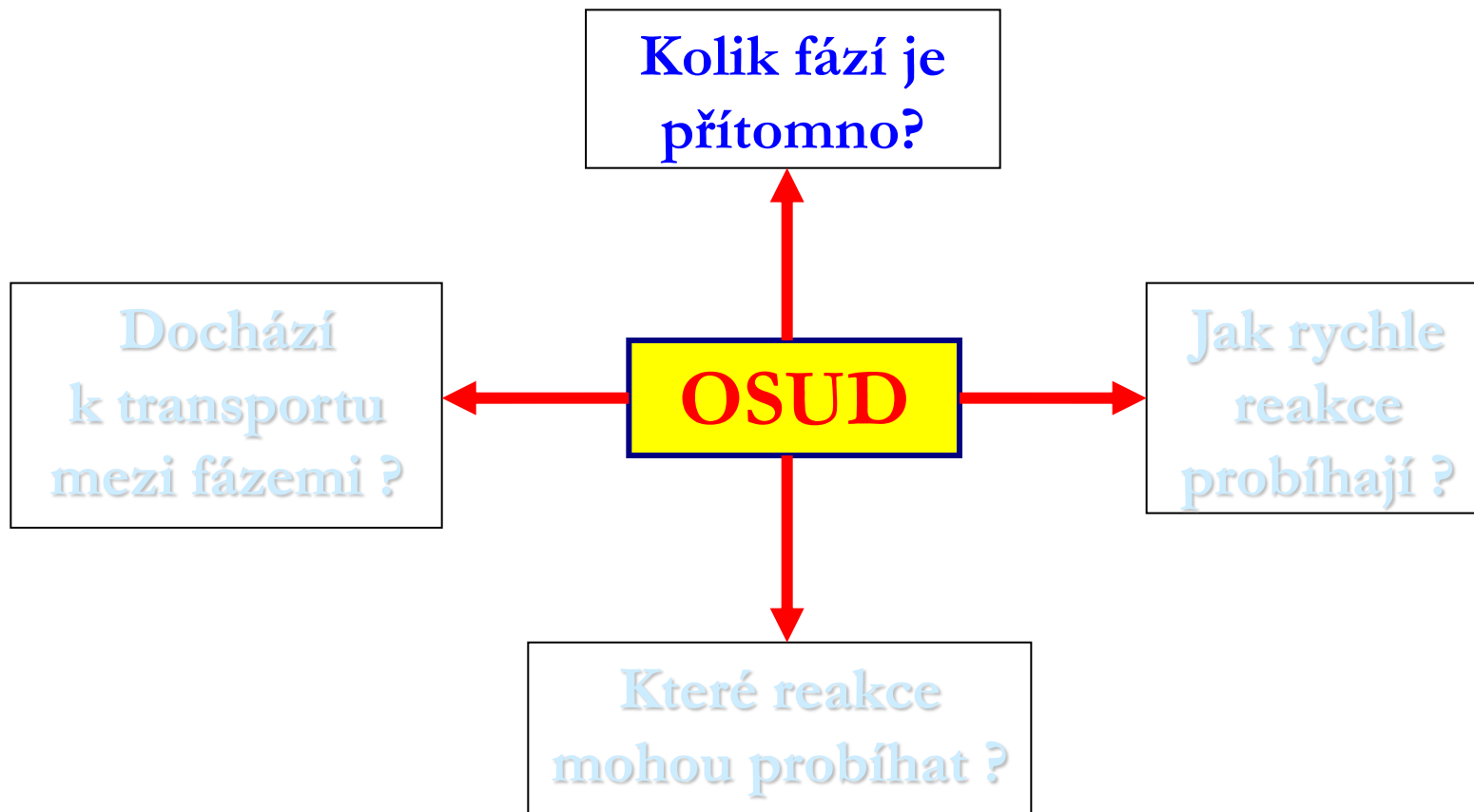
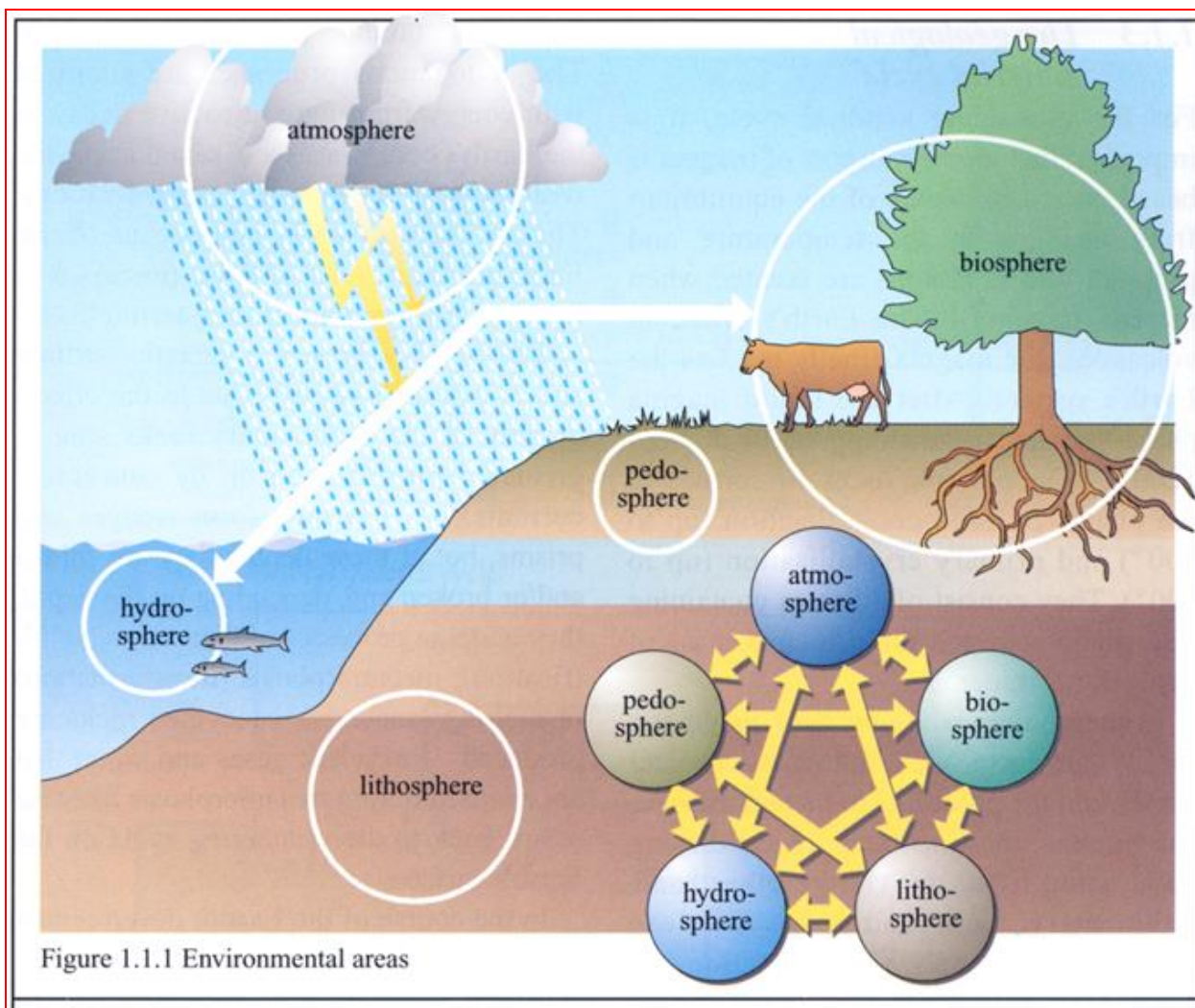


FIGURE 1.1. Reactions and transport of substances in the environment.

Osud chemických látek v prostředí

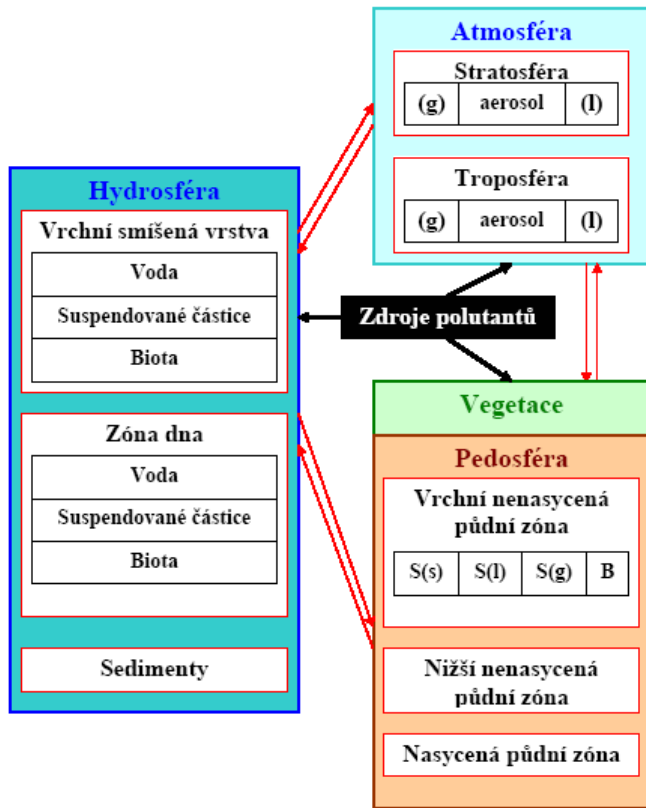


Složky prostředí

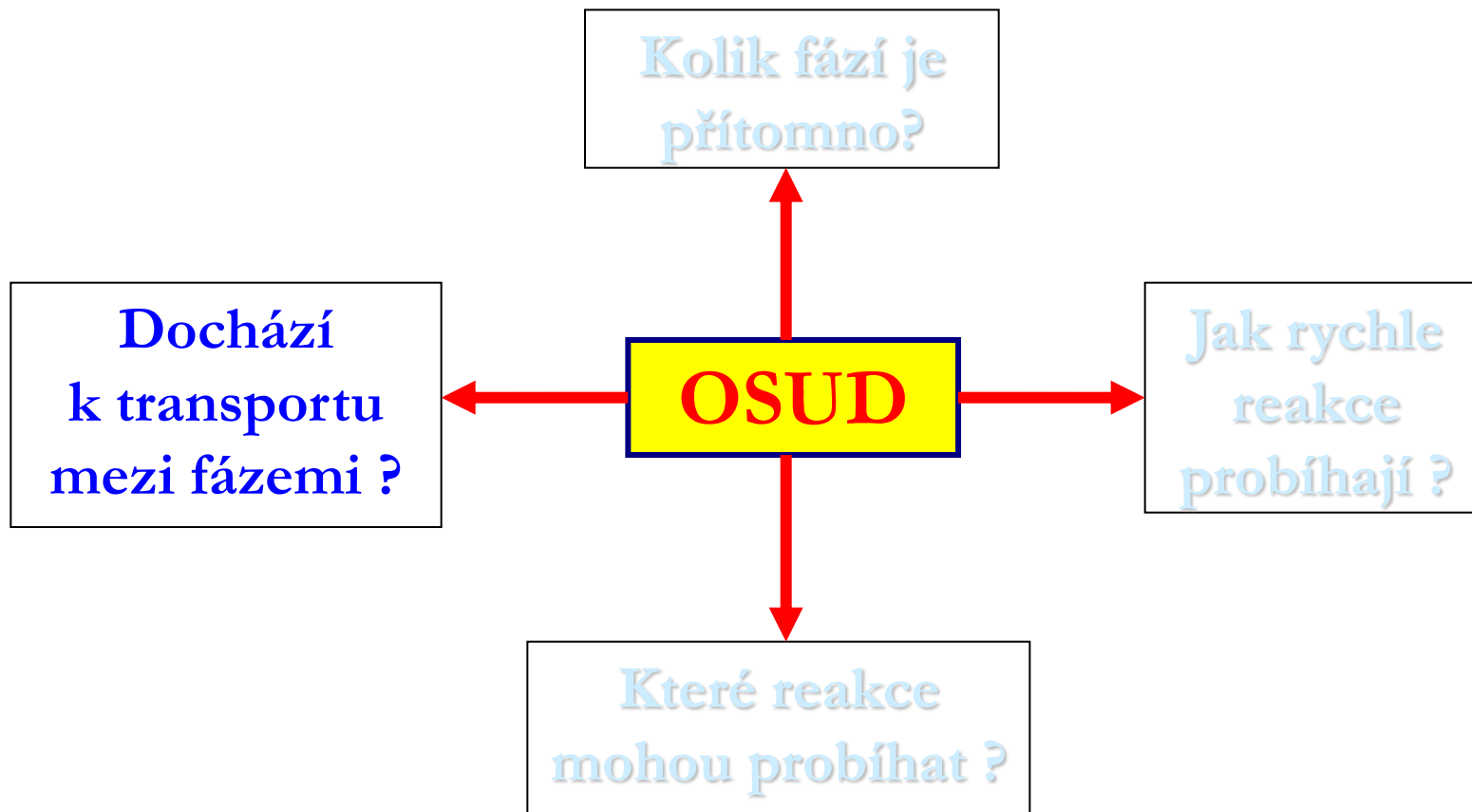


Složky prostředí

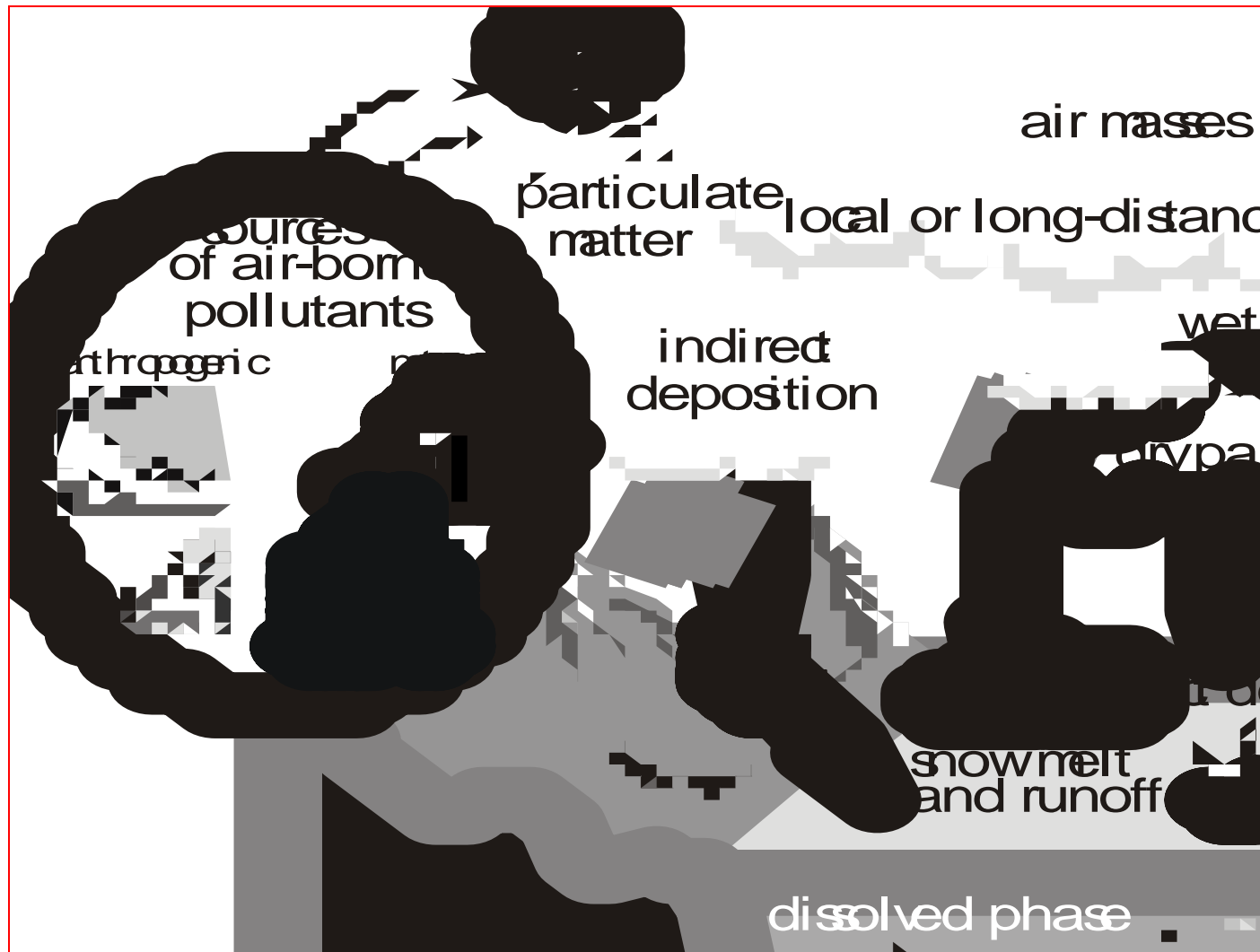
Modelové složky prostředí (kompartmenty)



Osud chemických látek v prostředí

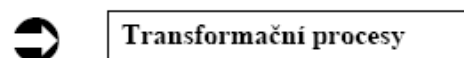
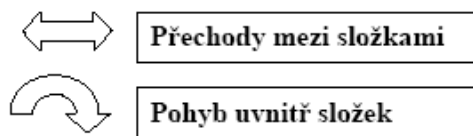
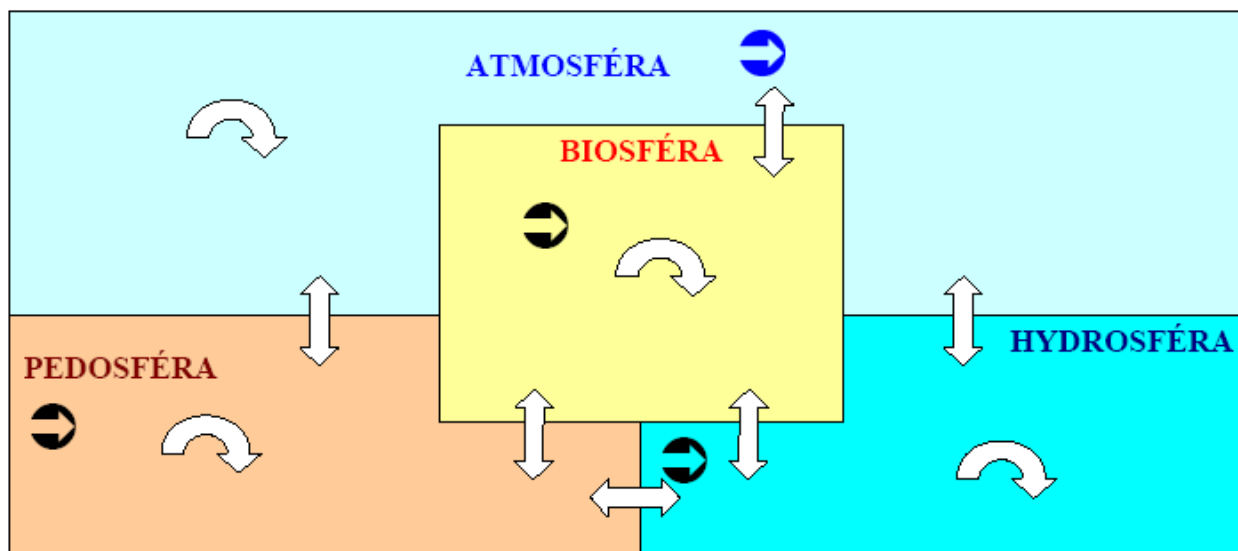


Transport látek v prostředí

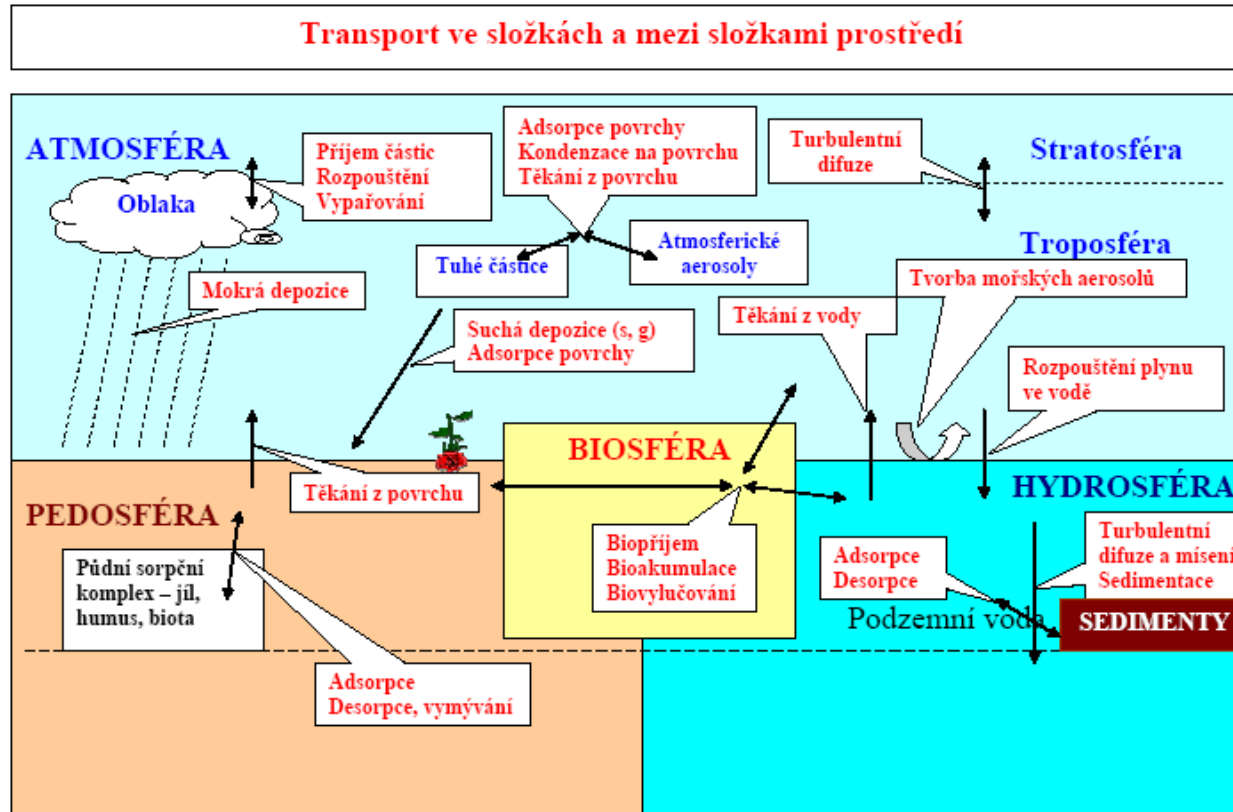


Transport látek v prostředí

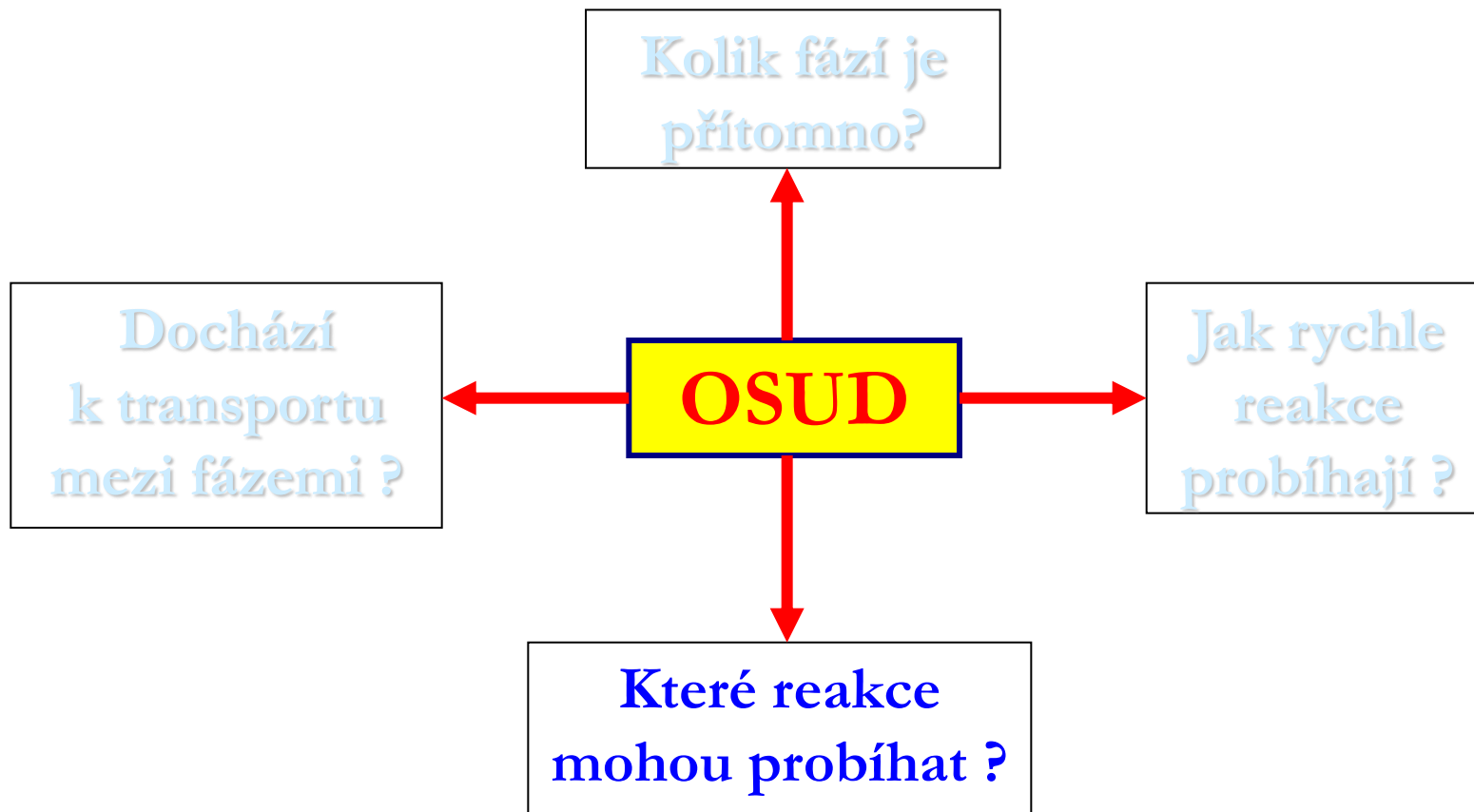
Transport ve složkách a mezi složkami prostředí, transformace ve složkách



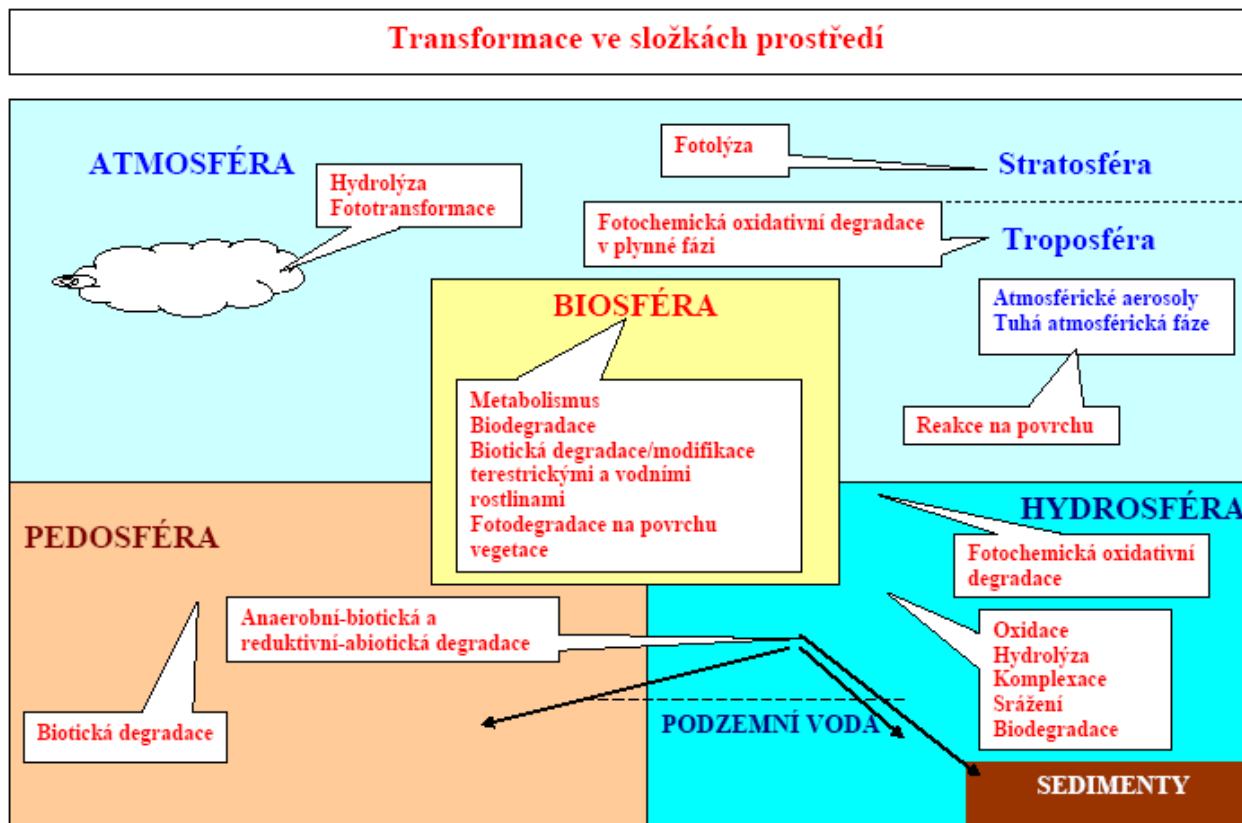
Transport látek v prostředí



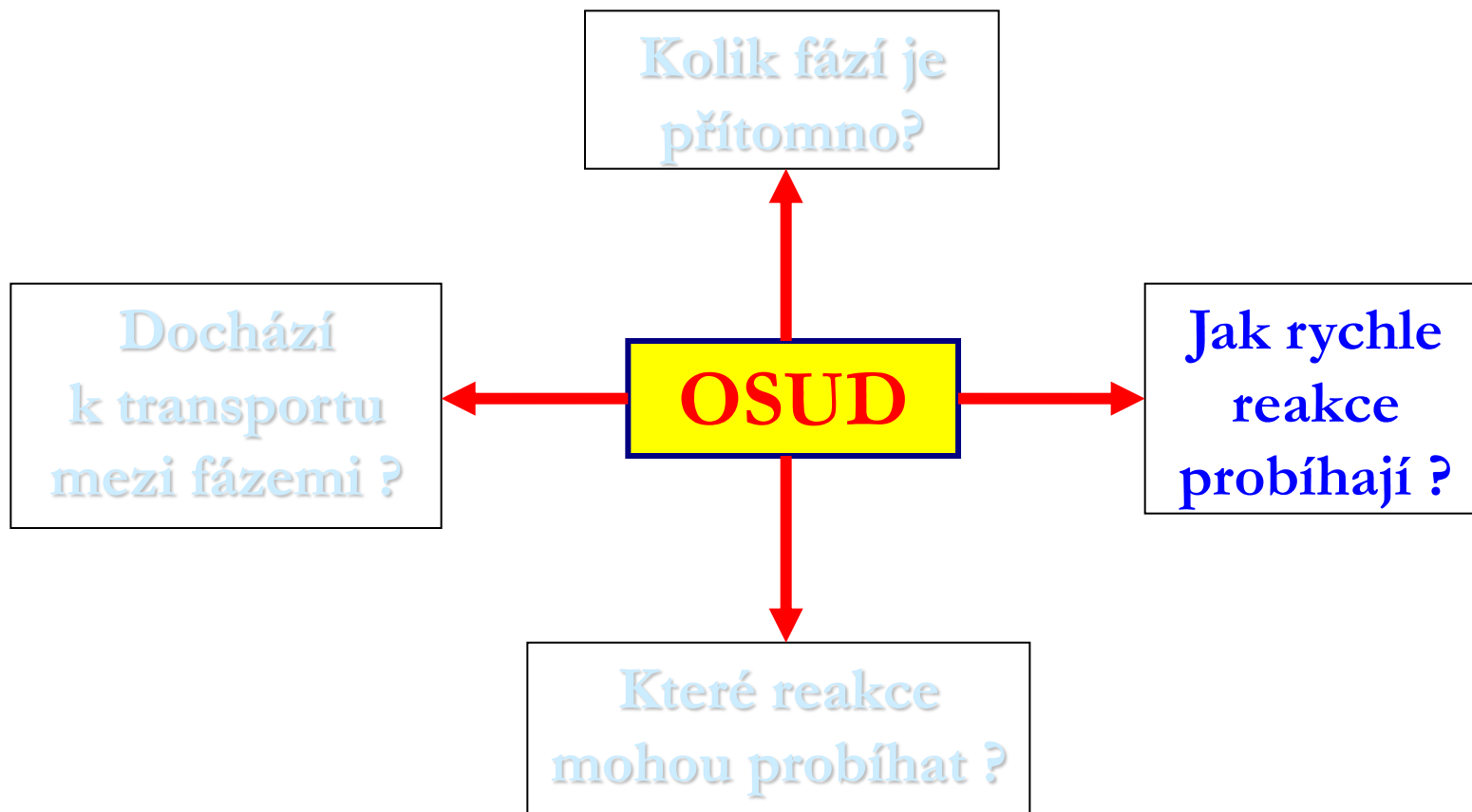
Osud chemických látek v prostředí



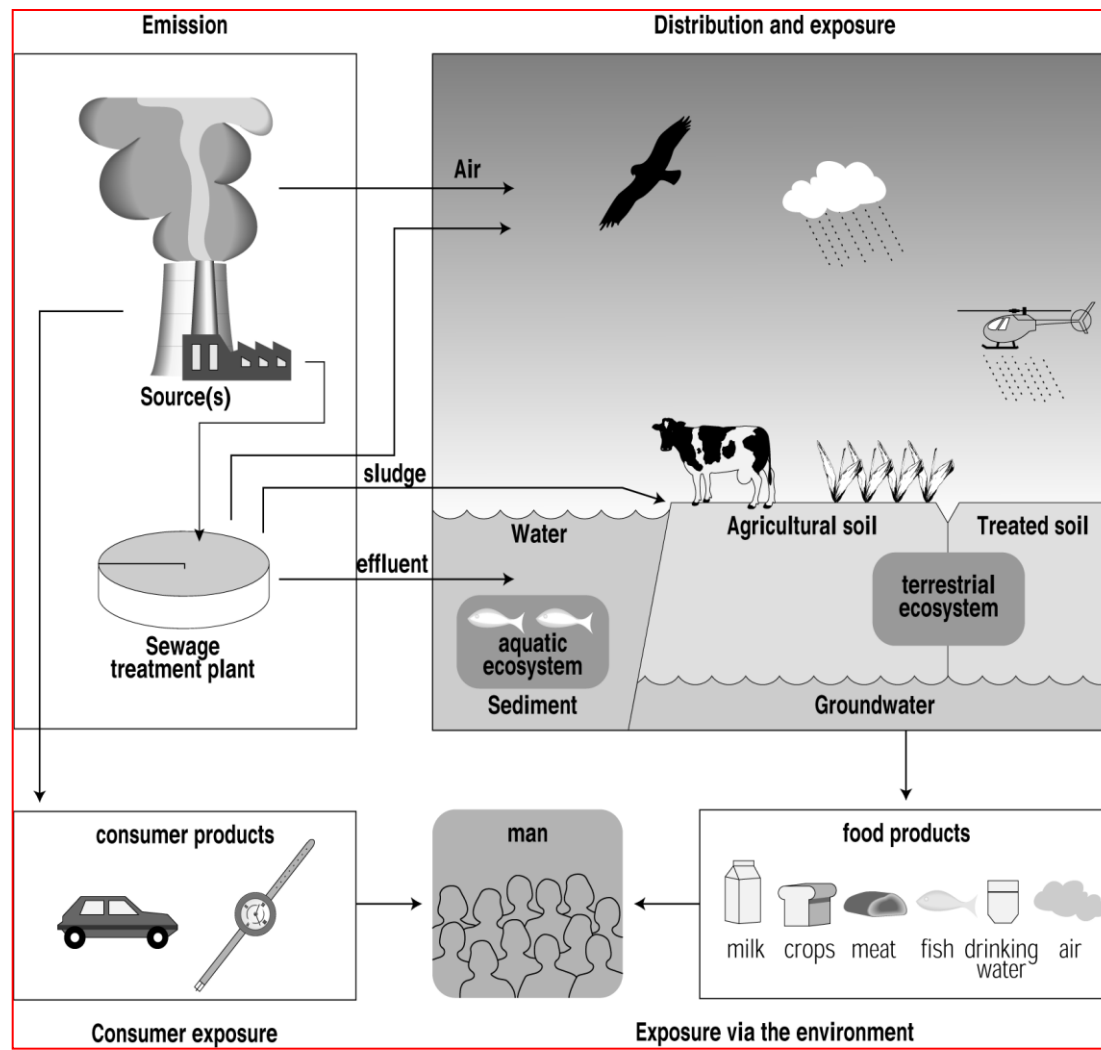
Transformace látek v prostředí



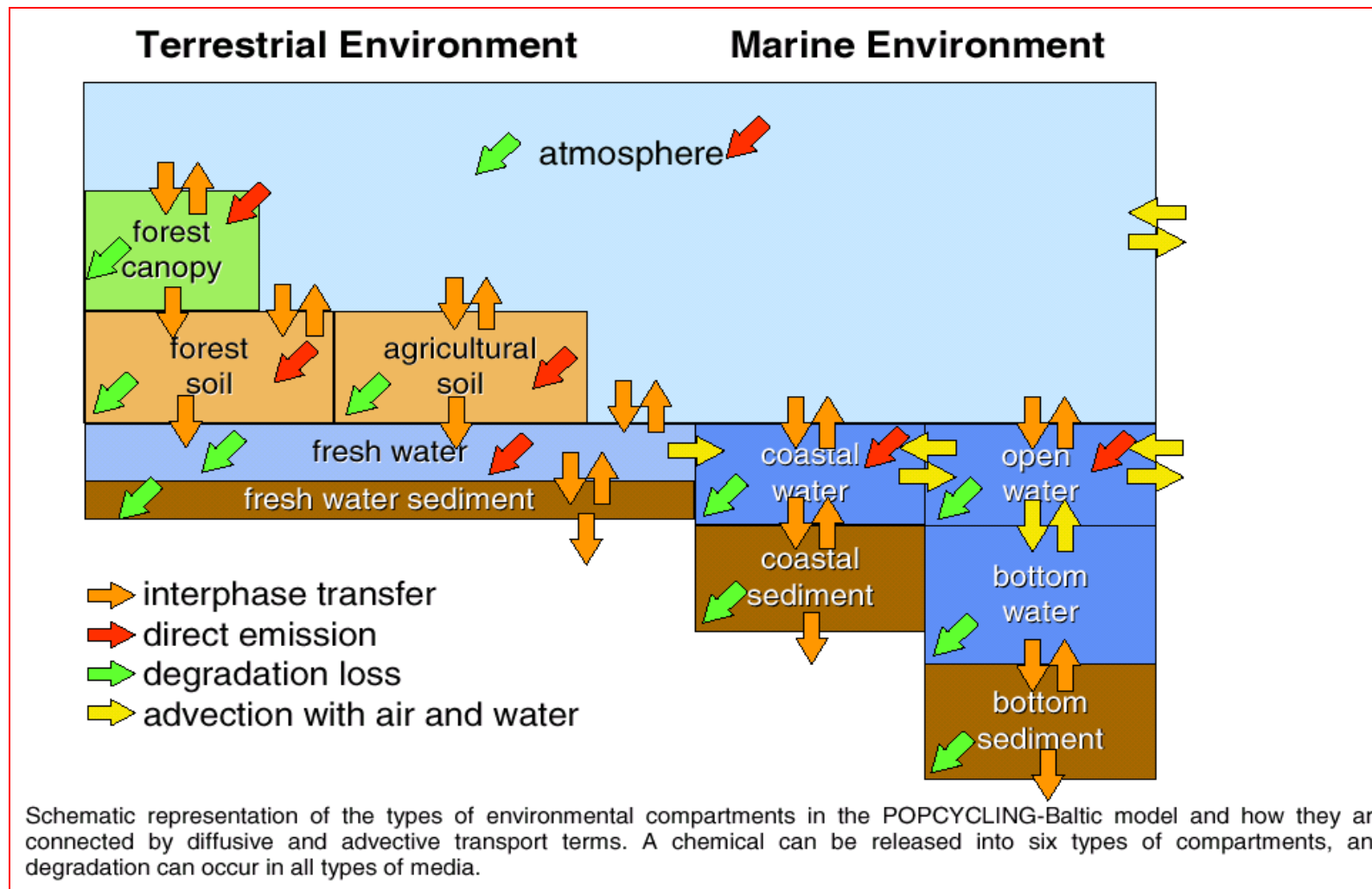
Osud chemických látek v prostředí



Expoziční cesty pro člověka a nehumánní organismy (van Leeuwen and Hermens 1995)

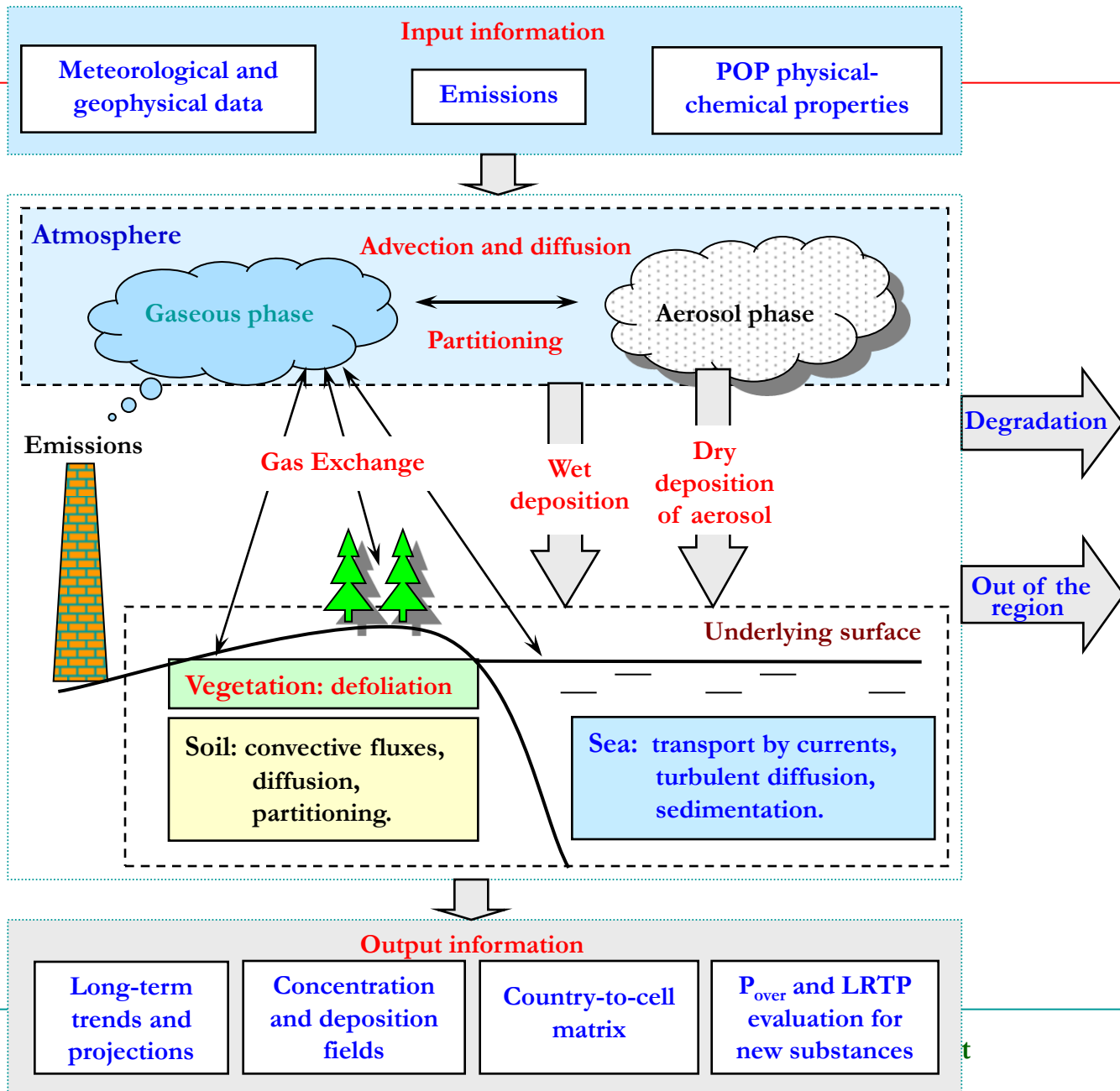


POPCYCLING-Baltic – schéma modelu



POPCYCLING-Baltic, Technical Report – Appendix 1 to Executive Final Summary Report

Model distribute POPs



Chování chemických látek v prostředí

Osud polutantů v prostředí je funkcí:

- fyzikálně chemických vlastností látky
- environmentálně-chemických vlastností látky:
 - transportní procesy
 - transformační děje

Environmentální rozhraní a chemická rovnováha

Environmentální rozhraní – místo styku a interakce dvou látek na rozhraní dvou environmentálních fází – existuje zde spontánní přenos chemických látek a energie mezi složkami až do dosažení rovnováhy

Environmentální rozhraní

Předpoklad:

- ↪ chemická rovnováha – reversibilní přenos mezi fázemi
- ↪ existuje rovnost chemických potenciálů (μ) nebo fugacit (f) dané látky v obou fázích

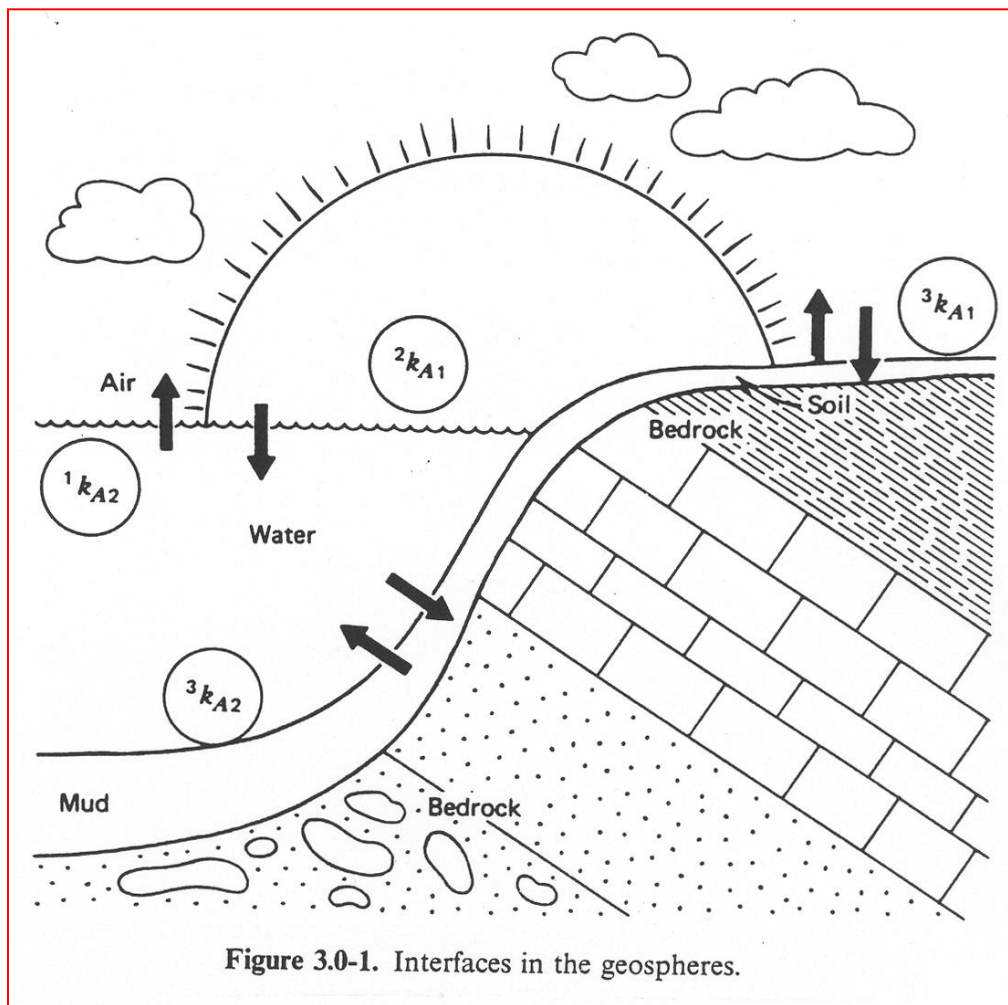
Pro složku a mezi ovzduším (A) a vodou (W):

$$f_{aA} = f_{aW}$$
$$(x_a \gamma_a f_a^0)_A = (x_a \gamma_a f_a^0)_W$$

Distribuce látky mezi 2 nemísitelné fáze – popsána rozdělovacím koeficientem = f (rozpustnosti)

Přenos tepla a hmoty přes environmentální rozhraní = f (rozpustnosti, K, HS)

Environmentální rozhraní



Stabilita

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

Principy

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

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

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

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

Plyny

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

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

Vzájemné přitahování mezi molekulami je velmi malé.

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

Ideální plyn

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

Zákony vystihující chování ideálního plynu byly postulovány pro následující vlastnosti:

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

Ideální plyn

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

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

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

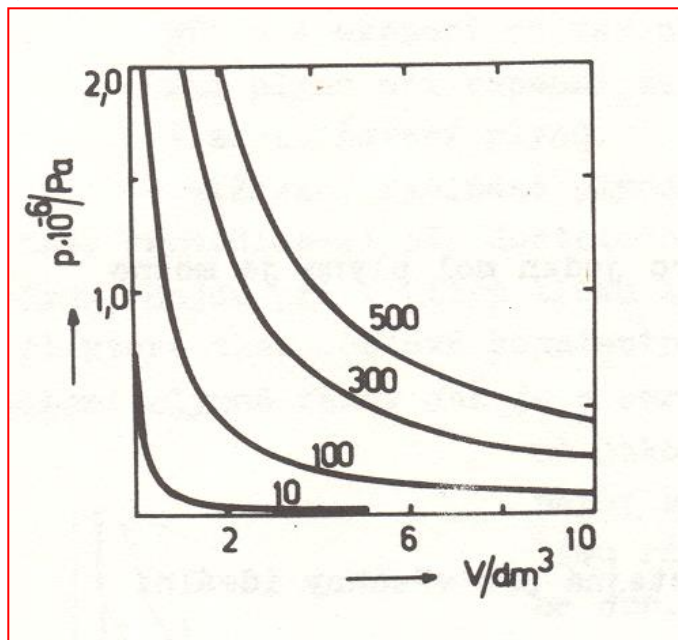
$$p * V = \text{konst.}$$

Ideální plyn

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

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

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



Ideální plyn

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

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

kde:

V_t ... objem plynu při teplotě t °C

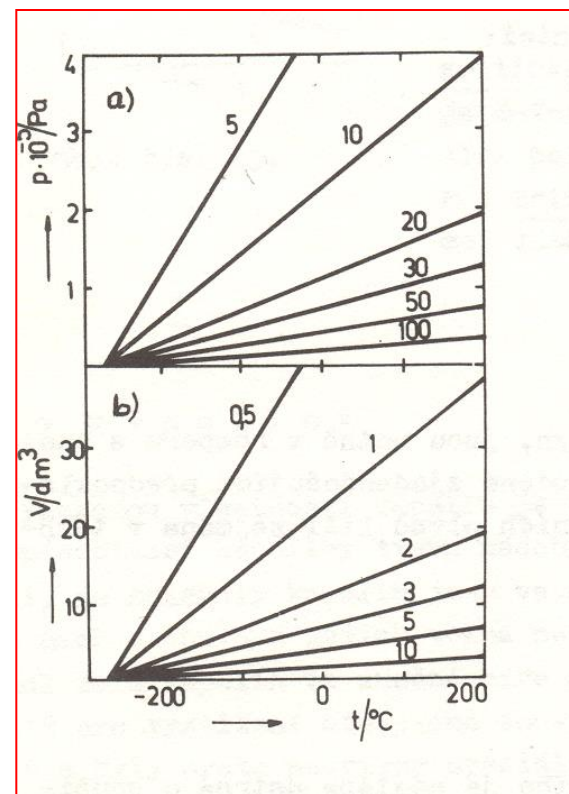
V_0 ... je objem plynu při 0 °C

Absolutní teplota:

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

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

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



Ideální plyn

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

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

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

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

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

Hodnota konstanty se liší podle množství plynu.

Ideální plyn

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

$$p \cdot V / T = R$$

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

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

Je-li v soustavě n molů plynu:

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

Ideální plyn

Odlišnost reálných plynů od ideálních:

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

- součin $p \cdot V$ - ideální plyn

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

Reálný plyn

Stavová rovnice reálného plynu - rovnice van der Waalsova:

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

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

Expanze plynu do vakua:

- ↪ Ideální plynu - teplota se při tomto ději nemění
- ↪ Reálný plyn - dochází k ochlazení - plyn při expanzi do vakua musí překonávat vnitřní mezimolekulové síly.

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

Kapaliny

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

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

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

Kapaliny

Viskozita kapalin:

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

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

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

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

Kapaliny

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

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

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

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

Povrchové napětí kapalin

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

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

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

Mírou těchto sil je **povrchové napětí μ** .

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

Hodnota povrchového napětí závisí na teplotě.

Povrchové napětí kapalin

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

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

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

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

Tlak nasycené páry a bod varu kapaliny

Typickou vlastností kapalin je jejich **vypařování**.

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

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

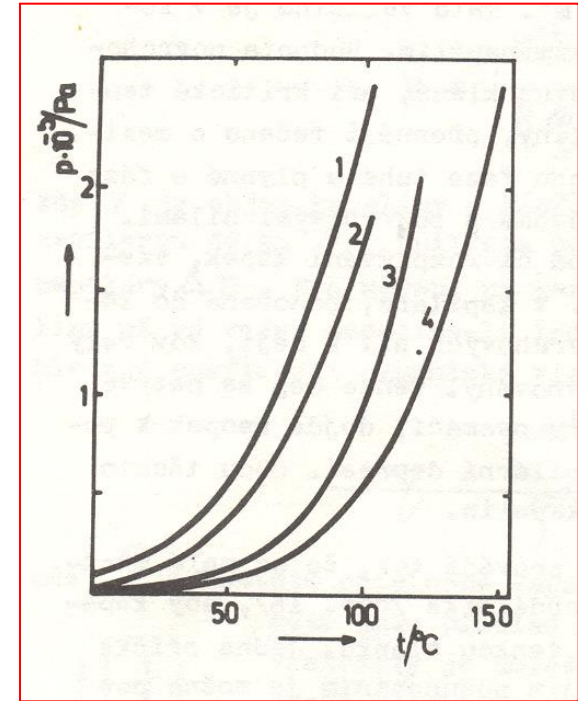
Tato rovnováha je **rovnováhou dynamickou**, při které v daném časovém okamžiku zkondenzuje z páry stejný počet molekul, jako se z kapaliny vypaří.

Tlak nasycené páry a bod varu kapaliny

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

Závislost tenze par na teplotě:

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



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

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

Aplikace termodynamiky na přírodní systémy (PS)

Vlastnosti přírodních systémů:

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

Chemická termodynamika

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

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

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

Chemická termodynamika

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

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

Chemická termodynamika

Základní pojmy a definice

Termodynamika studuje změny stavu soustavy.

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

Oblasti, které nejsou zahrnuty do systému se nazývají okolí.

Chemická termodynamika

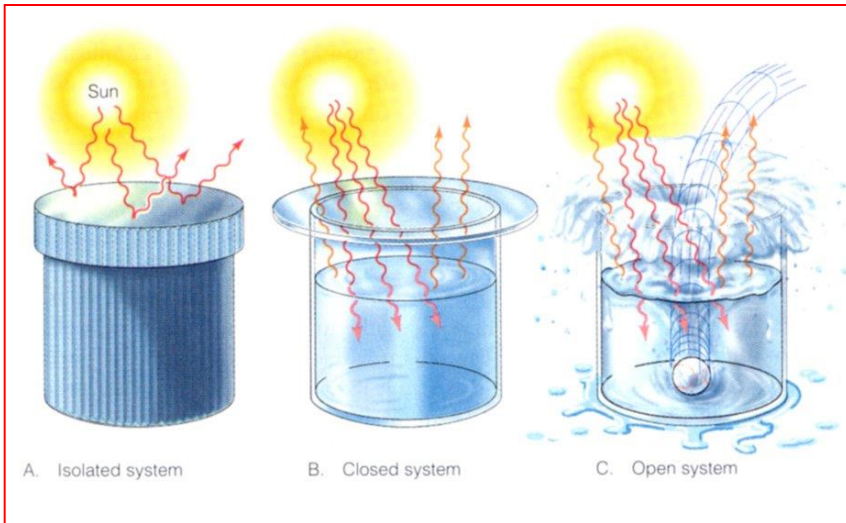
Jsou-li stěny, ohraničující systém takové, že mezi systémem a jeho okolím není možná výměna látek, mluvíme o systemu uzavřeném.

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

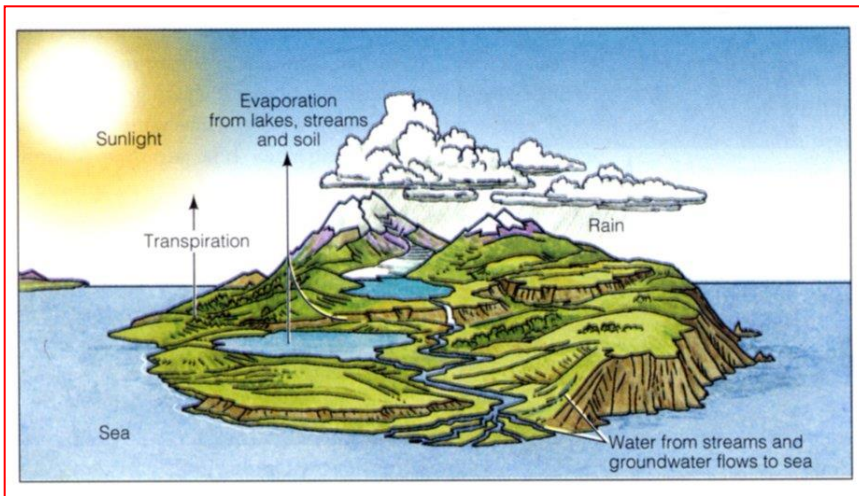
Systemu izolovaný nemůže vyměňovat s okolím ani látku ani energii.

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

Systemy

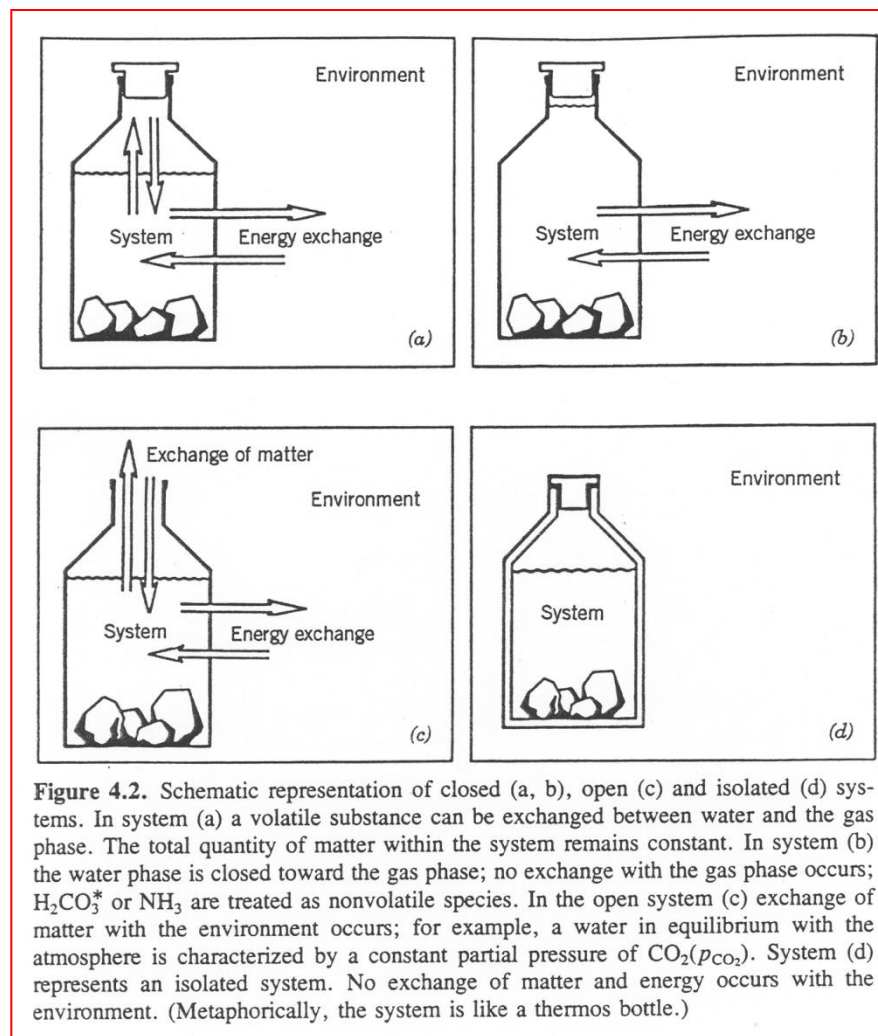


- ↪ Izolovaný
- ↪ Uzavřený
- ↪ Otevřený



- ↪ Otevřený

Systemy



System a jeho okolí

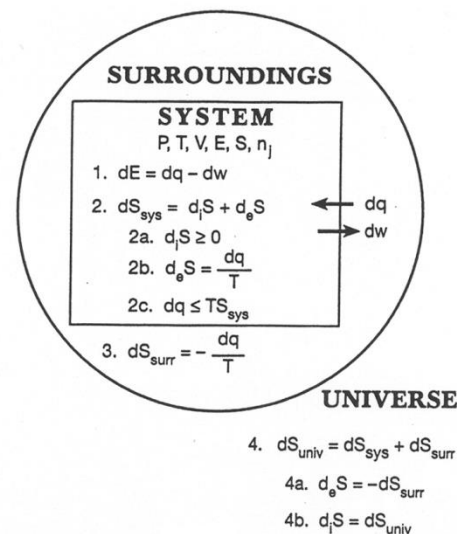
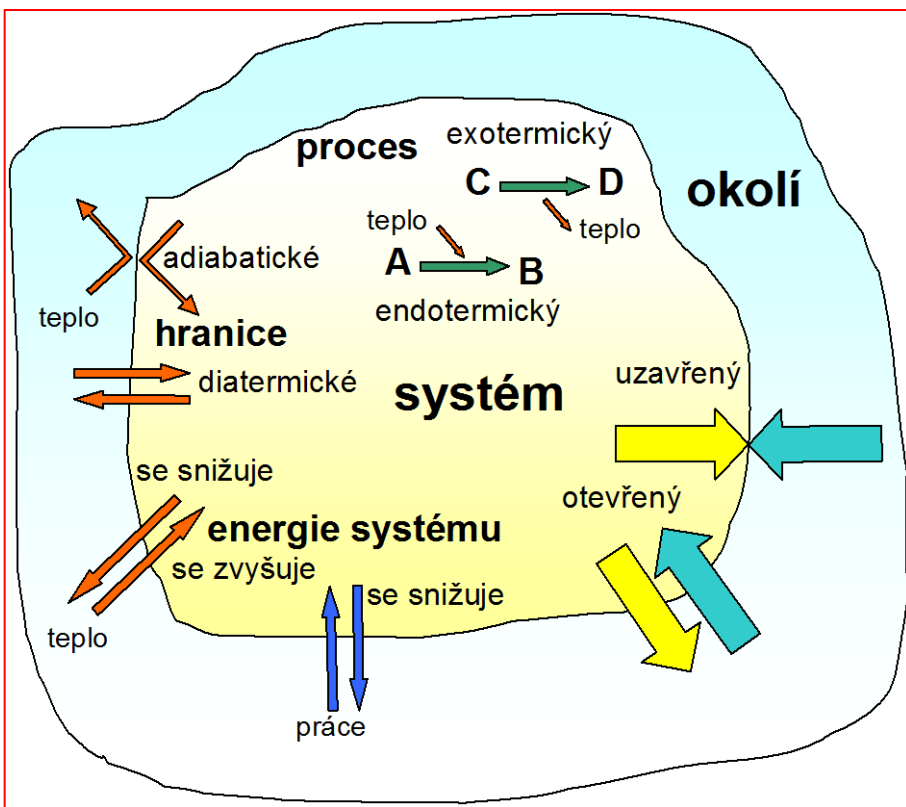


Figure 2.3. System, surroundings, and universe for basic thermodynamic analysis. The system is characterized by the *extensive variables* n_j , V , E , and S , and *intensive variables* P and T . The system receives heat (>0) from the surroundings and does work (>0) on the surroundings. Equations 1 and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

Chemická termodynamika

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

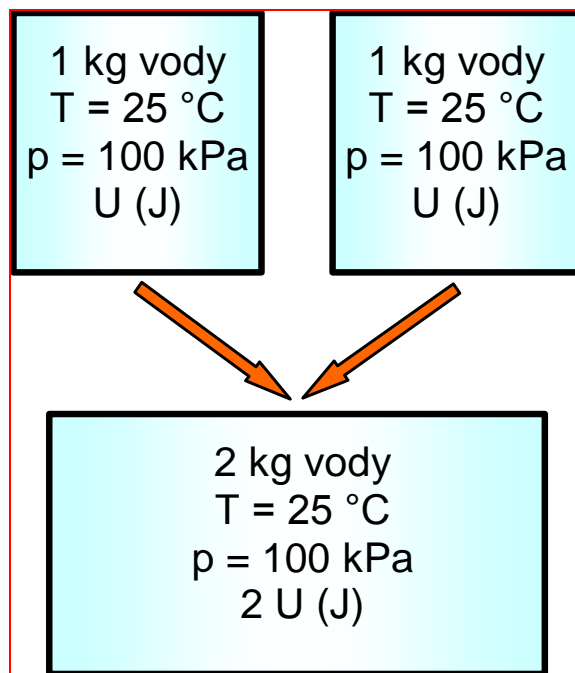
System heterogenní je složen ze dvou nebo více homogenních oblastí, tzv. fází.

Chemická termodynamika

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

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

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



Intenzivní – kvalita

Extenzivní – hmotný obsah

Chemická termodynamika

Stav systému je určen souhrnem jeho vlastností.

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

Pro určitý stav systému mají stavové veličiny zcela určité hodnoty.

Tyto hodnoty závisí pouze na stavu systému - jsou funkcí systému.

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

Termodynamická rovnováha

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

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

Termodynamická rovnováha

Termodynamický děj je přechod systému z jednoho stavu do druhého.

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

Při reverzibilním ději systém v podstatě nevystoupí z rovnováhy.

Termodynamická rovnováha

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

Děje probíhající v přírodě samovolně, jsou ireverzibilní.

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

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

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

Termodynamické stavové veličiny a jejich základní vlastnosti

Stavové veličiny

- ↪ veličiny, které postačují k popsání termodynamických vlastností systému v rovnováze
- ↪ v nerovnovážném stavu nemusí být ani definované (nestálý tlak, nerovnoměrná teplota, ...)
- ↪ po skončení vratného kruhového děje je jejich změna nulová (alt. def.)
- ↪ intenzivní – stejné pro celý systém (teplota, tlak, ...)
- ↪ extenzivní – dané součtem hodnot v částech (energie, objem, ...)

Stavové veličiny

Objem

- ↪ velikost prostoru zabraného tělesem
- ↪ u plynů se může měnit → objemová práce

Tlak

- ↪ velikost síly působící kolmo na jednotkovou plochu
- ↪ parciální tlak plynu
- ↪ tlak, který by plyn ve směsi vykazoval, kdyby byl v celém objemu sám
- ↪ ze stavové rovnice ideálního plynu: $p_i = n_i RT / V$

Stavové veličiny

Teplota

Míra tepelného stavu látky

Celsiova teplota - přiřazuje každému tělesu číselnou hodnotu na základě stupnice s bodem mrazu $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a bodem varu vody $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Kelvinova - termodynamická – $T = t + 273,16$; $T = 0\text{ K}$ - nelze v přírodě dosáhnout protože by ustal tepelný pohyb hmoty, veličina úměrná střední kinetické energii jedné částice ideálního 1 atomového plynu

$$T = 2/3 \cdot E_{KS} / k$$

$k = R/N_A =$ Boltzmanova konstanta

$E_{KS} =$ střední energie částice

Stavové veličiny

Vnitřní energie U

- ↪ součet kinetických a potenciálních energií všech částic systému
- ↪ všechna přeměněná energie, která není prací = teplo (není stavová!)
- ↪ (měrná) tepelná kapacita = množství tepla nutné k ohřátí (jednotkového) množství látky o 1K (nestavová)

Stavové veličiny

Stavová rovnice

↪ popisuje vztah stavových veličin

↪ ideální plyn:

$$P * V = n * R * T$$

↪ reálný plyn: van der Waalsova rovnice:

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

a = konstanta zahrnující van der Waalsovy síly

b = konstanta omezující stlačitelnost plynu

↪ p-V diagram = graf závislosti p na V

Stavové veličiny

Izotermický děj

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

Boyl-Mariottův zákon:

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

$$T = \text{konst.} \rightarrow v_n = \text{konst.} \rightarrow U = \text{konst.} (\Delta U = 0)$$

Izotermická expanze:

Plyn koná práci (W) a přijímá teplo (Q) \rightarrow

$$Q = W = - R p T * \ln(V_1 / V_2)$$

Izobarický děj

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

Gay-Lussacův zákon:

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

Izobarická expanze: plyn koná práci: $W = p * \Delta V$

Stavové veličiny

Izochorický děj

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

Charlesův zákon:

$$P / T = \text{konst.}$$

Plyn nemění svůj objem $\rightarrow W=0$

Adiabatický děj

V tepelně izolované soustavě (konstantní entropie)

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

Poissonův zákon:

$$P * V^{\kappa} = \text{konst.}$$

$$\kappa = \text{Poissonova konst.} = C_p / C_v$$

Mayerova reakce:

$$C_p = C_v + R \rightarrow \kappa > 1$$

Adiabatická komprese – koná se práce, U se zvětšuje

1. Zákon termodynamiky – zákon zachování energie

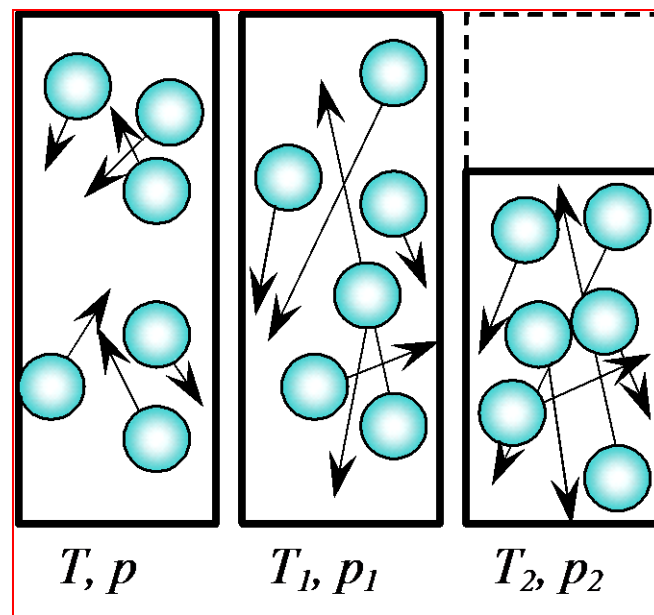
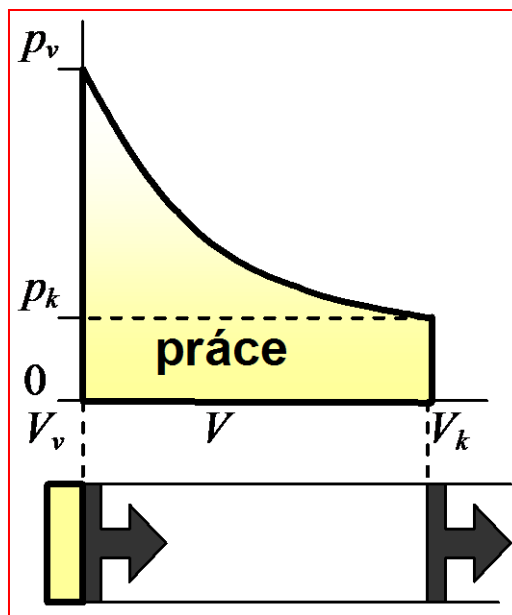
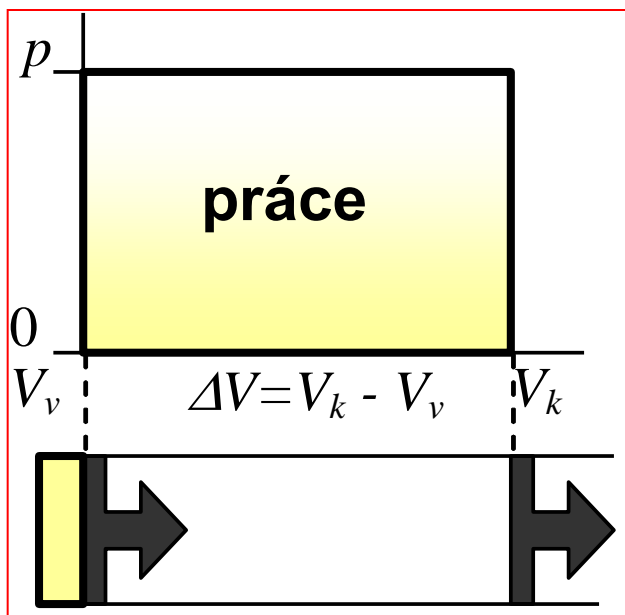
První věta termodynamiky je zákonem o zachování energie.

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

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

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

Objemová práce a teplo



1. Zákon termodynamiky – zákon zachování energie

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

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

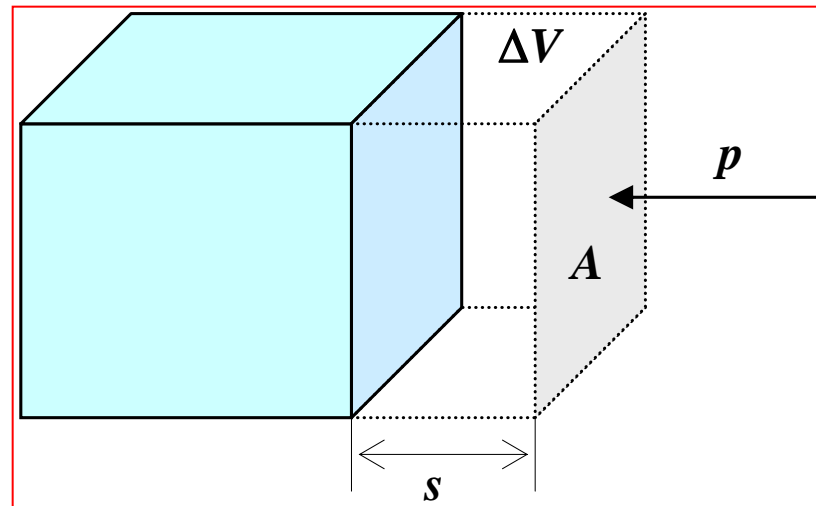
Energie se mezi systémy může vyměňovat ve formě tepla nebo práce.

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

1. Zákon termodynamiky – zákon zachování energie

Vykoná-li okolí na systému práci o velikost W a přijme-li systém z okolí teplo o velikosti Q , pak se vnitřní energie systému změní o součet těchto hodnot.

$$\Delta U = W + Q$$



1. Zákon termodynamiky – zákon zachování energie

Vnitřní energie je absolutně téměř nevyjádřitelná → uvažujeme jen její změny

$$- W = F * \Delta s$$

Pro nekonečně malou změnu systému:

$$dU = dQ + dW$$

Kde:

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

dQ , dW - nejsou úplnými diferenciály, neboť Q a W nejsou stavové veličiny

1. Zákon termodynamiky – objemová a neobjemvá práce termodynamického systému

Objemová (mechanická) práce

Práce vykonaná např. na píst expanzí plynu za konstantního tlaku

$$W = p * \Delta V$$

Izotermický děj $\rightarrow W = - R * T * \ln(V_1 / V_2)$

Elektrická práce

Práce nutná pro přenos elektrického náboje Q mezi místy o potenciálovém rozdílu U

$$W = Q * U$$

Chemická práce:

Práce měnící množství chemické látky o Δn při chemické reakci

$$W = \mu * \Delta n$$

μ = chemický potenciál

Teplo

Všechna přeměněná energie, která není prací

Entropie

Míra neuspořádanosti systému

Stavová veličina – zahrnuje teplo přijímané a uvolňované
systémem

Vyjadřuje míru neuspořádanosti systému a sekundárně směr
termodynamických dějů

$$\Delta S \geq Q / T \text{ (nevratná)} \quad \times \quad \Delta S = Q / T \text{ (vratná)}$$

Souvisí se statistickou pravděpodobností systému a tím i s jeho
neuspořádaností

Entropie

Závisí na počtu možných uspořádání systému → Boltzmanův vztah:

$$S - S_0 = k \ln W / W_0$$

k = Boltzmanova konstanta

W = počet mikrostavů tvořících existující makrostav

Maximální za termodynamické rovnováhy

Zvyšuje se zvýšením rozpadem, táním, vypařováním, rovnoměrným rozložením kvality

Entropie a její význam

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

Je-li tento děj irreverzibilní, platí vztah:

$$dQ_{ir} / T < 0$$

Pro reverzibilní cyklus pak platí:

$$dQ_{rev} / T = 0$$

Tento výraz je úplným diferenciálem stavové funkce - entropie S.

Entropie je definovaná:

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

Entropie a její význam

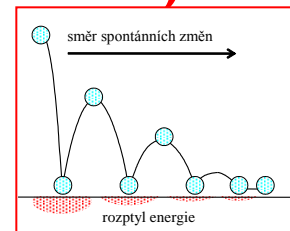
Jak se mění entropie systému při různých dějích ?

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

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

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

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



Entropie a její význam

Za **rovnováhy** je entropie soustavy **maximální**.

Tuto skutečnost je možné matematicky vyjádřit:

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

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

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

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

celkový (globální) izolovaný systém

okolí vlastního systému



Entropie a její význam

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

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

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

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

Uvedená práce se pak podílí na výstavbě uspořádaných biologických struktur z jednoduchých molekul, jako jsou CO_2 , H_2O , NH_3 atd.

Entropie a její význam

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

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

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

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

Entropie a její význam

Kritéria spontánnosti průběhu a rovnováhy dějů

Entropie - kritérium spontánnosti chemických a fyzikálních přeměn.

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

Reakce se **zápornou celkovou změnou entropie** nemohou nikdy probíhat spontánně.

Za rovnováhy je entropie látek plus okolí **maximální**.

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

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

Termochemie

Část chemické termodynamiky zabývající se **tepelnými efekty při chemických reakcích.**

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

Pokud je teplo pohlcováno - reakce endotermní.

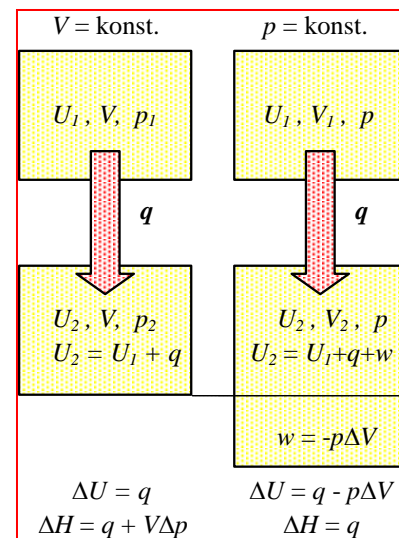
Teplo, které se uvolňuje nebo pohlcuje se nazývá tepelné zabarvení reakce.

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

Termochemie

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

$$H = U + pV$$



Reakční teplo je definováno jako teplo soustavu přijaté -

endotermní reakce: +, exotermní reakce: -

Reakční teplo závisí na teplotě, při níž reakce probíhá a proto se absolutní teplota vyznačuje u symbolu ΔH_t .

Termochemie

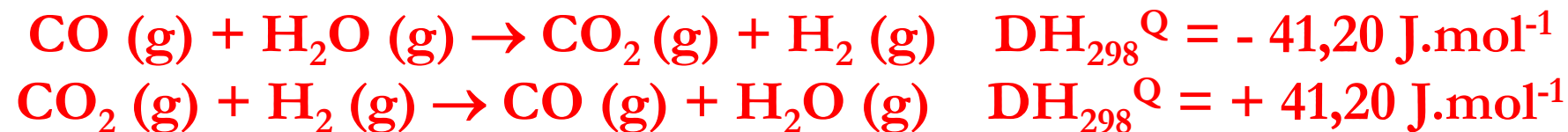
Výchozí látky i produkty jsou uvažovány ve **standardních stavech**:

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

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

Z této skutečnosti vyplývají dva důležité termochemické zákony:

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

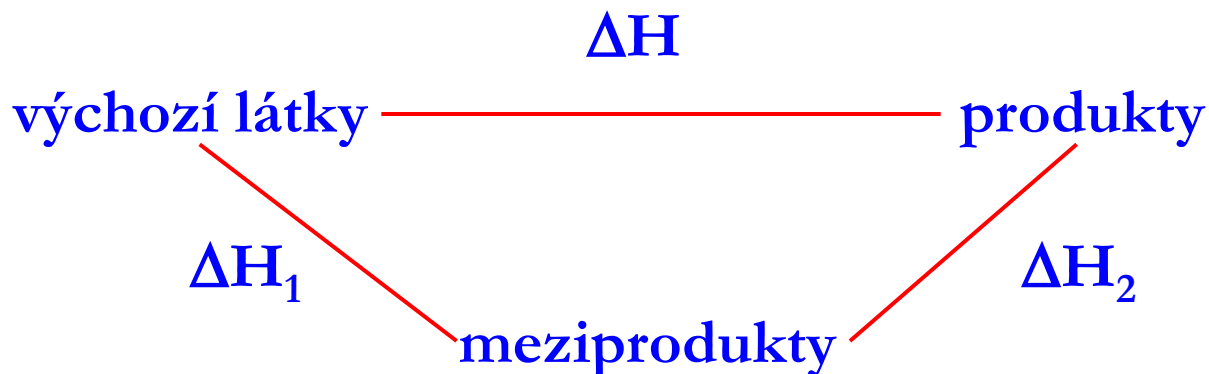


g - gaseous - plynné skupenství

Termochemie

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

Schématické znázornění:



Platí tedy:

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

2. termodynamický zákon – zákon růstu entropie

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

První zákon termodynamiky žádné kritérium v uvedeném smyslu neposkytuje.

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

Odpověď může dát **druhý zákon**, lépe řečeno stavová funkce, která je jejím důsledkem.

Formulována v létech 1850-1 Clausiem a Thomsonem.

2. termodynamický zákon – zákon růstu entropie

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

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

Kolik tepla je možné přeměnit na práci ?

2. termodynamický zákon – zákon růstu entropie

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

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

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

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

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

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

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

2. termodynamický zákon – zákon růstu entropie

Nelze sestavit periodicky pracující stroj, který by pouze odebíral teplo zásobníku a přeměňoval je na ekvivalentní práci, aniž by určité množství tepla přešlo z teplejšího na chladnější těleso = perpetuum mobile druhého druhu.

Jiná varianta - změna entropie v izolovaném systému může být jediné kladná → může pouze růst

platí, že $\Delta S \geq Q / T$

3. termodynamický zákon – nedosažitelnost absolutní nuly

Žádným konečným procesem nelze systém přivést k teplotě absolutní nuly.

3. termodynamický zákon – nedosažitelnost absolutní nuly

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

Shrnutí

Laws of Thermodynamics

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

Anonymus

Zákony termodynamiky

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

Celková změna entropie

Proces

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

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

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

Rovnováha

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

globální izolovaný systém

okolí

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

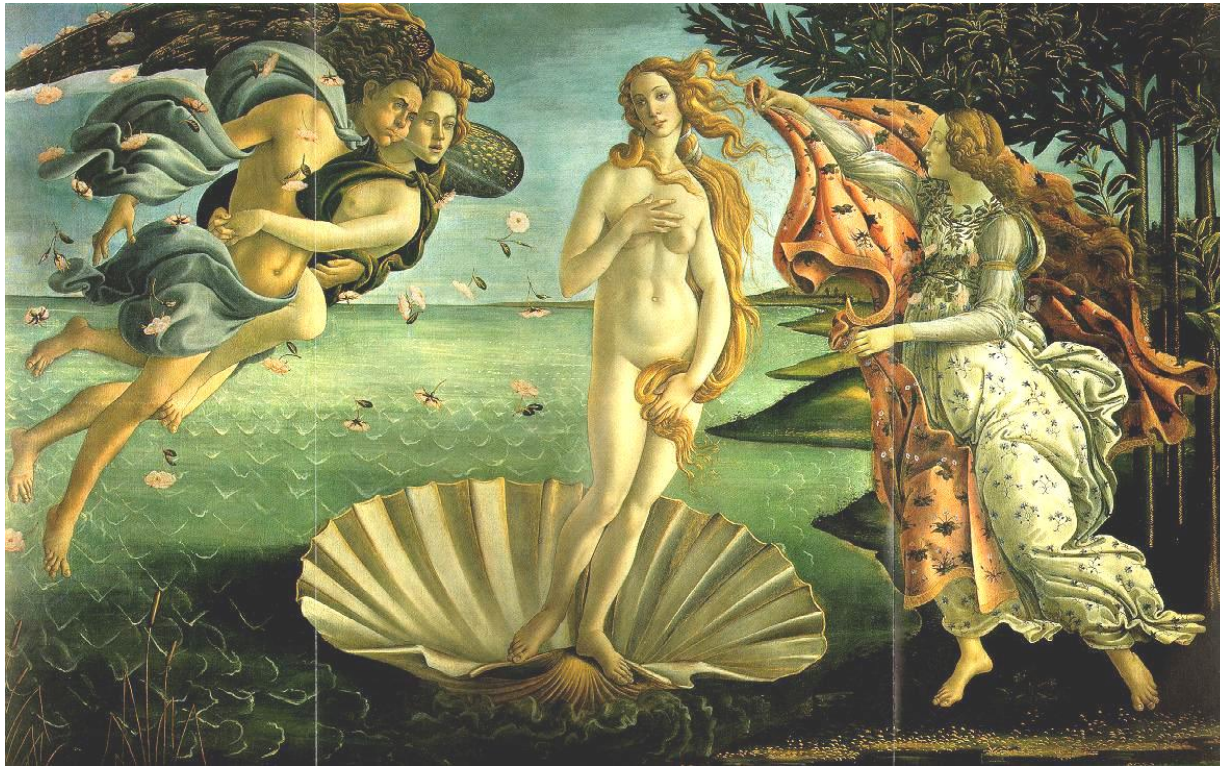
vlastní systém
proces se změnou
entropie ΔS_{sys}

q

$-q$

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

Vznik uspořádaných stavů



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

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

Itálie

Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Entalpie H

Vyjadřuje tepelnou energii v jednotkovém množství látky, tzn. vnitřní energii, co není objemovou prací

$$- H = U + p * V$$

Objemová práce vykonaná systémem je konvenčně záporná !!

Izobarický děj, kde neprobíhá neobjemová práce:

$$\Delta H = \Delta Q$$

- $\Delta H < 0 \rightarrow$ exotermní děj

$\Delta H > 0 \rightarrow$ endotermní děj

Rovnovážný stav izolovaného systému má minimální entalpii.

Volná energie F

$$F = U - T * S$$

$$T * S \geq Q$$

Vyjadřuje část vnitřní energie přeměnitelnou k práci

Izotermicko-izochorický děj → není objemová práce

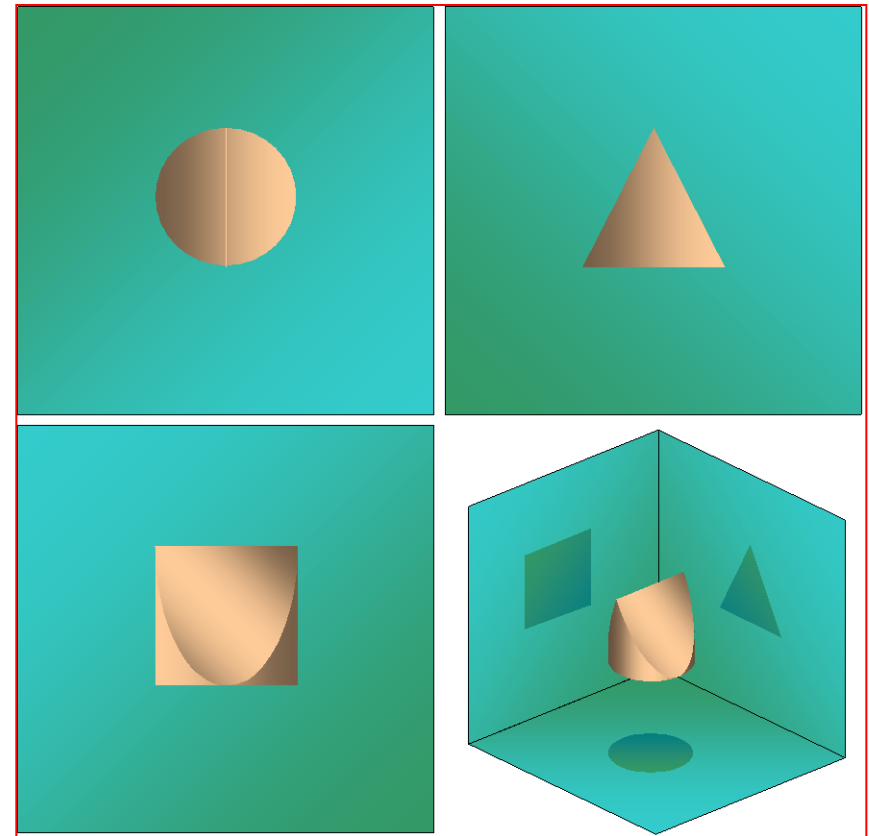
Ekvivalent neobjemové práce systému

Není neobjemová práce → $\Delta F \leq 0$ → v rovnovážném stavu je
minimální

J. W. Gibbs

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

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



Gibbsova a Helmholtzova energie

Gibbsova energie G je definována vztahem:

$$G = H - T * S$$

Helmholtzova energie F pak vztahem:

$$F = U - T * S$$

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

Gibbsova a Helmholtzova energie

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

Pak platí, že:

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

Hodnota ΔG se vztahuje pouze k látkám samotným, ale ne k jejich okolí.

Pro spontánně probíhající izotermicko-izobarický děj pak platí:

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

Spontánně tedy probíhají reakce se zápornou hodnotou ΔG .

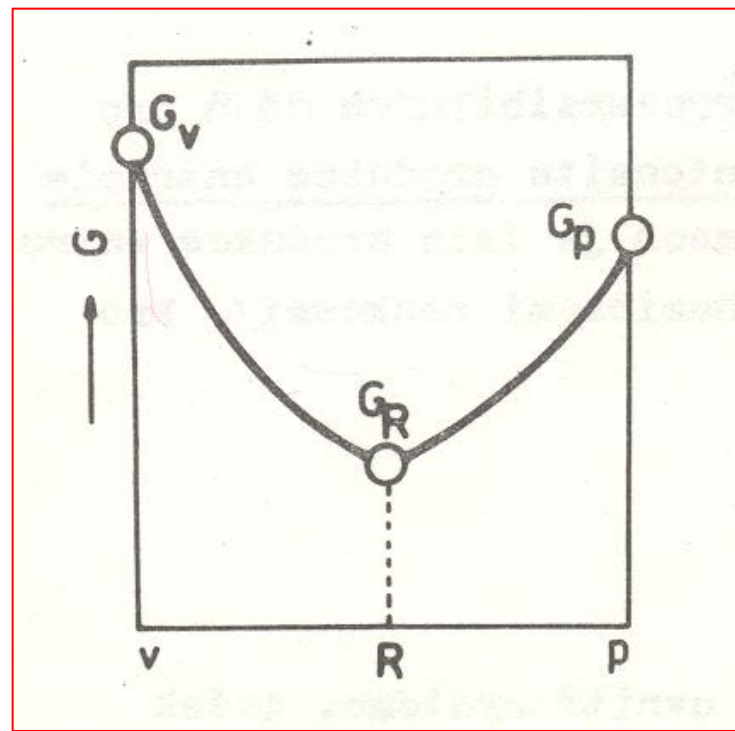
Tedy reakce ve smyslu reakčního schématu **zleva doprava - reakce exergonické.**

Gibbsova a Helmholtzova energie

V případě kladné hodnoty ΔG se jedná o reakci endergonickou, která probíhá spontánně zprava doleva.

Za rovnováhy dosáhne Gibbsova energie svého minima.

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



Gibbsova a Helmholtzova energie

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

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

Fázové rovnováhy

Rovnovážné stavy a chemický potenciál

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

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

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

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

Fázové rovnováhy – rozdělovací koeficient

Chemické látky jsou distribuovány v prostředí mezi různé složky (vzduch, voda, půda, vegetace) jako výsledek různých transportních procesů.

Čistý transport látek z jedné složky do jiných je určen rovnovážnými vztahy, které jsou kvantifikovány použitím vhodných rozdělovacích koeficientů.

Fázové rovnováhy – rozdělovací koeficient

Rozdělovací koeficienty (K_{AB}) jsou definovány jako poměr rovnovážné koncentrace polutantu v jedné složce ku koncentraci v jiné složce prostředí:

$$K_{AB} = C_A / C_B$$

kde C_A je koncentrace dané látky ve složce A a C_B je její koncentrace ve složce B.

Hodnoty K_{AB} mohou být určeny experimentálně v laboratorním systému nebo mohou být odhadnuty pomocí teoretických a empirických vztahů.

Chemický potenciál

Rozdělovací koeficient je funkcí rozdílu mezi parciální molární volnou energií molekuly látky v různých fázích

Změna v parciální molární volné energii v každé fázi je definována jako **chemický potenciál** (μ , in J mol^{-1}) dané látky v této specifické fázi.

V **rovnováze** jsou si chemické potenciály rovny.

Celková volná energie systému je minimální a může vzrůstat jedině redistribucí chemické látky mezi fázemi.

Chemický potenciál je v důsledku toho kritériem pro rovnováhu.

Chemický potenciál a chemická práce

Vyjadřuje změny termodynamických potenciálů změnou složení soustavy

$$\Delta U = \sum \mu_i * \Delta n_i$$

Δn_i = malá změna látkového množství složky i

Změny probíhají výměnou s okolím i chemickými reakcemi →

$$\Delta U = (\sum \mu_i * \Delta n_i)_{\text{int}} + (\sum \mu_i * \Delta n_i)_{\text{ext}}$$

Chemický potenciál

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

Pro chemický potenciál μ ideálního plynu je možné odvodit vztah:

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

Hodnota μ^{\ominus} závisí pouze na teplotě.

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

Pro chemický potenciál μ_i v roztoku platí obdobný vztah:

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

Chemický potenciál

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

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

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

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

Fugacita

Analogické vyjádření chemickému potenciálu je **fugacita** (f , Pa).

Fugacita je kritérium rovnováhy pro difuzi hmoty mezi fázemi.

Když látka dosáhne rovnováhy mezi fázemi A and B, její fugacita ve složce A (f_A) je rovna fugacitě ve složce B (f_B), ale její koncentrace C_A a C_B (v jednotkách mol m^{-3} se obvykle nerovnají.

Vztah fugacity ke koncentraci v každé fázi můžeme vyjádřit použitím Z hodnot (fugacitní kapacita).

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

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

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

nebo

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

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

Procesy v chemicky nereaktivních soustavách

Fáze × skupenství

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

Skupenství: plynné, kapalně, pevné

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

Fázové přeměny čistých látek

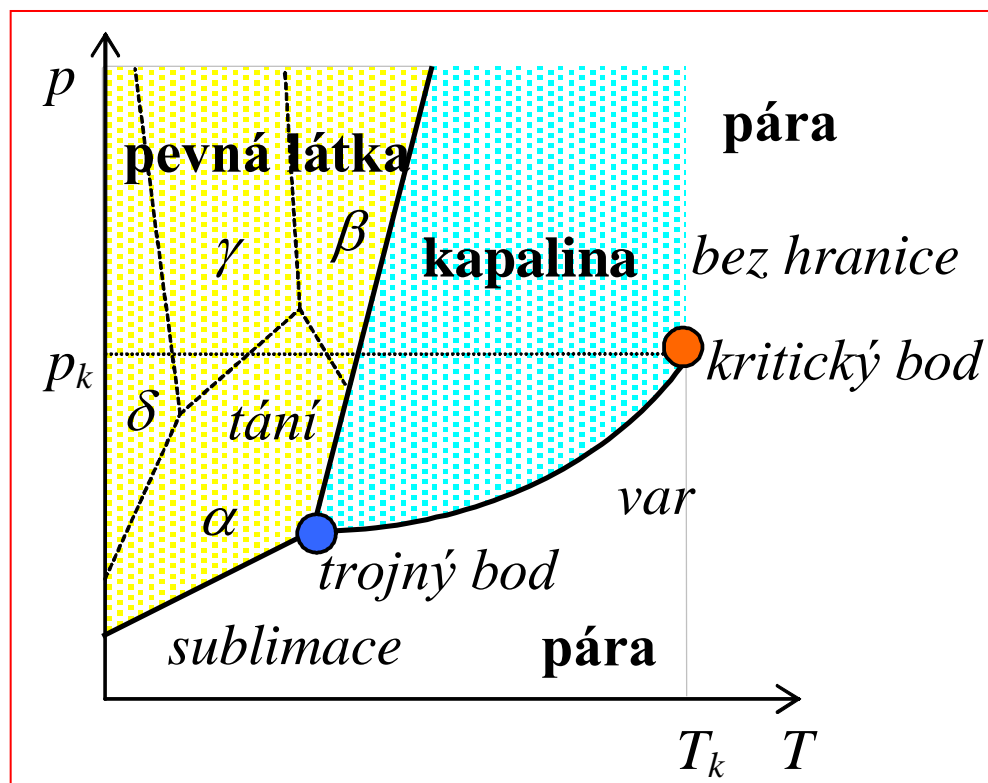
Tání

Var

Sublimace

Polymorfní přeměny

Fázový diagram



Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

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



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

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

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

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

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

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

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

V rovnováze, kdy platí:

$$\mu_1 = \mu_2$$

dostaneme:

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

Úpravou dostaneme:

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

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

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

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

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

Chemické reakce – rovnovážné konstanty, kinetické parametry



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

Rovnováhy

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

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

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

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

Tento stav označujeme jako rovnováhu.

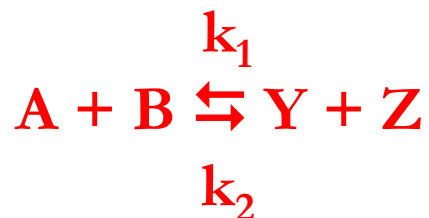
To platí jak pro přechody mezi různými body v jedné fázi, tak i mezi fázemi.

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

Chemické rovnováhy

Mobilní rovnováha a zákon Guldbergův - Waagův

Vratné reakce - probíhají současně oběma směry:



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

Chemické rovnováhy

Rychlost výsledné přeměny je tedy:

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

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

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

Za rovnováhy tedy platí:

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

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

Chemické rovnováhy

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

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

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

Chemické rovnováhy

Platí:

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

kde:

$$K_C = k_1 / k_2$$

což je zákon chemické rovnováhy (Guldbergův - Waagův)

Chemické rovnováhy

Pro obecný případ reakce:



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

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

Konstanta úměrnosti K_C je tzv. rovnovážná konstanta.

Chemické rovnováhy

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

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

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

Rovnováhy v roztocích elektrolytů

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

Elektricky nabitě částice vznikající štěpením elektrolytů se nazývají ionty.

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

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

Elektrolyty dělíme na **silné a slabé**.

Produkty rozpustnosti omezeně rozpustných solí

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

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



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

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

Komplexní elektrolyty

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



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

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

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

Dipolární ionty

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

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

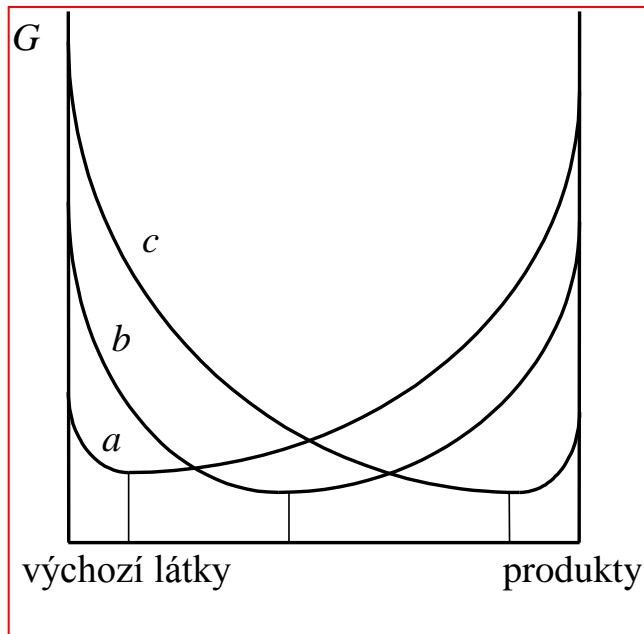
Hodnota pH, při kterém je výsledný náboj dané aminokyseliny nebo bílkoviny roven nule, se nazývá **izoelektrický bod** (počet kladných skupin je roven počtu záporných).

Roztoky biopolymerů

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

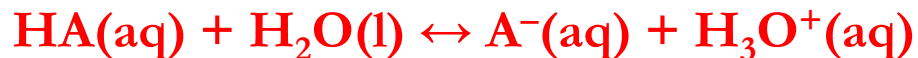
- ↪ rovnováhy uvnitř molekuly biopolymeru
- ↪ rovnováhy mezi molekulami biopolymeru
- ↪ rovnováhy mezi biopolymery a malými ionty

Důležité rovnovážné konstanty



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

Konstanty kyselosti



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

Důležité rovnovážné konstanty

Iontový součin vody (autoprotolýza)



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

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

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

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

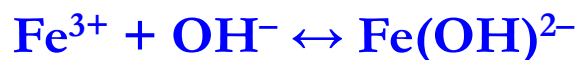
Součin rozpustnosti



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

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

Konstanta komplexity



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

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

Důležité rovnovážné konstanty

Oxidačně-redukční reakce



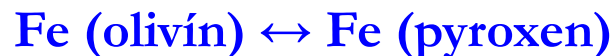
$$DG = -nFE$$

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

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

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

Distribuční koeficient



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

Karbonátový systém

Neznámé:



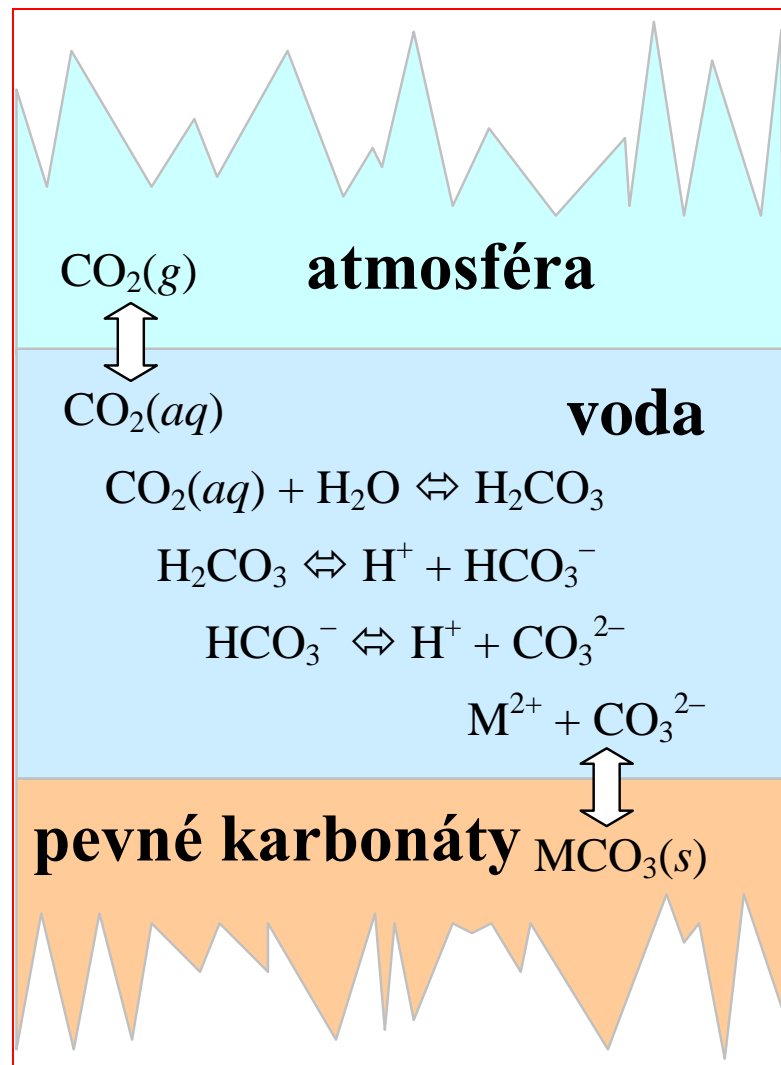
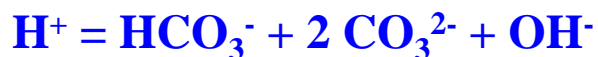
Rovnovážné konstanty:



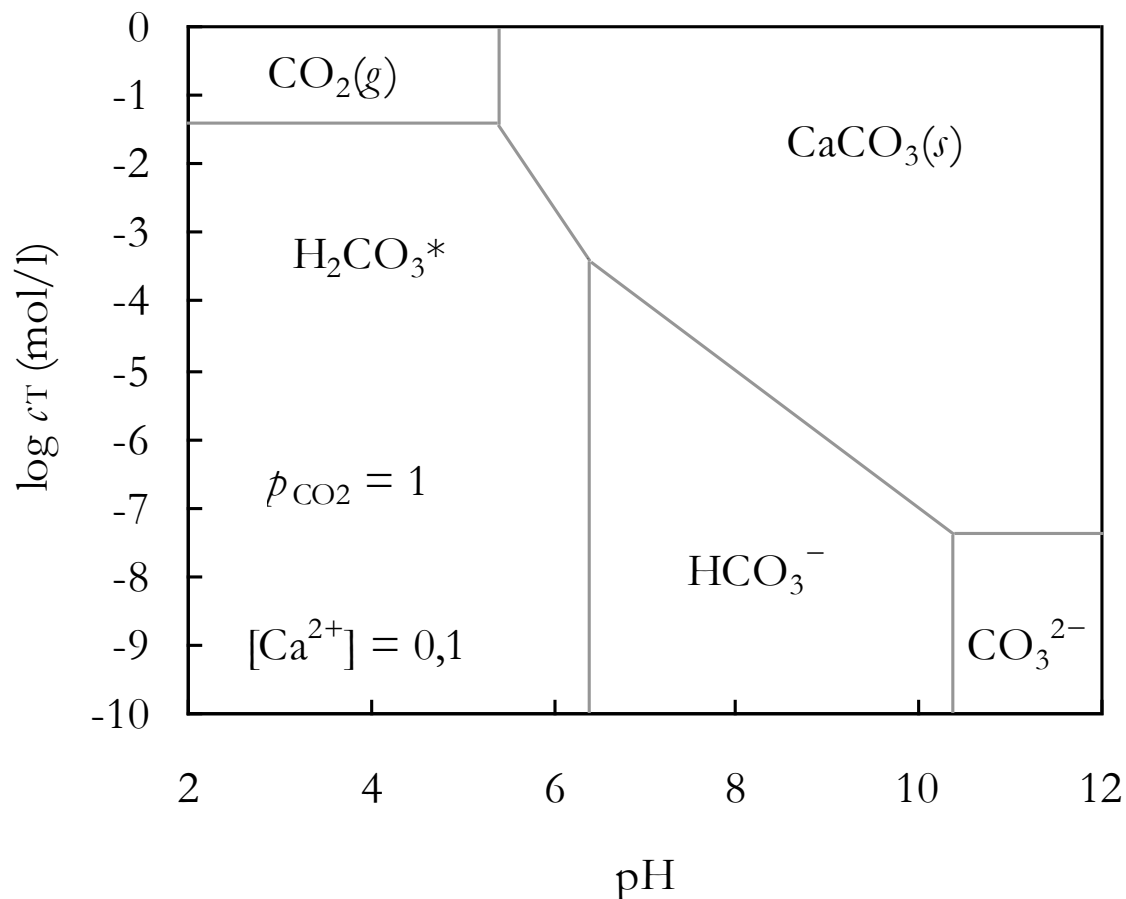
Hmotová bilance:



Elektroneutralita:



Karbonátový systém



Reálné roztoky

Ideální roztoky



Reálné plyny

fugacita

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

Reálné kapalné roztoky

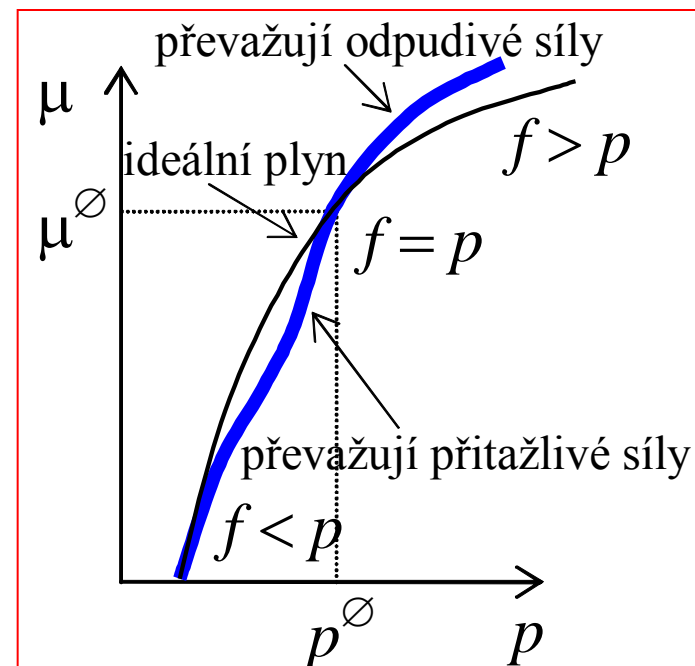
$$a_A = \gamma_A X_A$$

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

$$a_A \rightarrow X_A$$

$$\gamma_A \rightarrow 1$$

$$\text{při } X_A \rightarrow 1$$

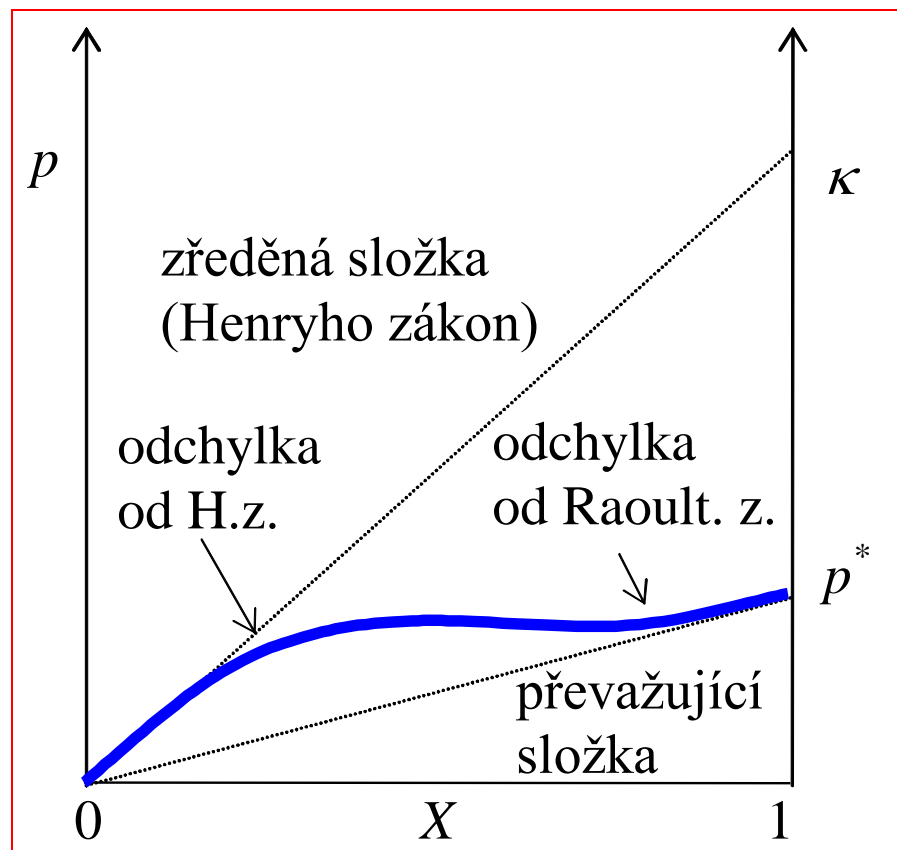


Reálné roztoky

Reálné zředěné kapalnÉ roztoky

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

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



Gibbsův zákon fází

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

$$f + v = s + 2$$

kde:

f ... celkový počet fází přítomných v uzavřeném systému

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

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

Podle počtu:

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

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

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

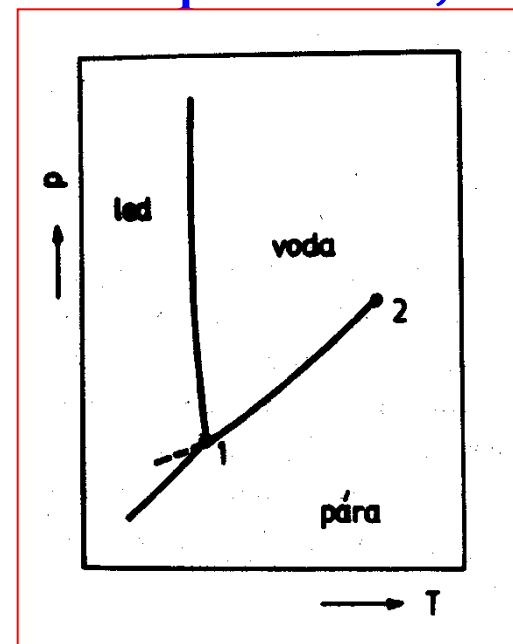
Jednosložkové soustavy

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

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

Příklad:

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



Jednosložkové soustavy

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

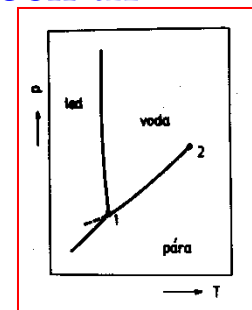
Podle zvolených hodnot p a T se dostaneme buď do oblasti fáze plynné (para), tuhé (led) nebo kapalně (voda).

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

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

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

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



Dvousložkové soustavy

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

Soustava kapalina - plyn

Předpoklad:

plyn se v kapalině rozpouští, ale nereaguje s ní chemicky

⇒ dvousložková a dvoufázová soustava ⇒ má tedy 2 stupně volnosti

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

Raoultův zákon

Uvažujme rovnovážný systém kapaliny a nasycené páry

$$\Delta G = \sum \mu_i * \Delta n_i = \mu_l * \Delta n_l + \mu_g * \Delta n_g = 0$$

uvažujme n_l je látkové množství vypařené a n_g látkové množství kondenzované, je zřejmé, že n_l závisí na koncentraci rozpouštědla a n_g závisí na počtu nárazů molekul na hladinu kapaliny tzn. parciálnímu tlaku par:

$$n_A = k_N * x_A \quad \text{a} \quad m_A = k_M * p_A$$

x_A = molový zlomek roztoku, p_A = parciální tlak

V rovnováze se stejné n vypaří jako kondenzuje

$$n_A = m_A$$

$$k_1 x_A = k_2 p_A$$

$$p_A = k x_A$$

Raoultův zákon

Pro čisté rozpouštědlo $x_a = 1 \rightarrow p_A = k = p_A^0 =$ parciální tlak nad čistým rozpouštědlem

$$p_A = p_A^0 * x_A$$

Uvažujme snížení parciálního tlaku po přidání rozpustné látky do čistého roztoku

$$p_1 = p_A^0 \quad p_2 = p_A^0 * x_A$$

$$p_2 - p_1 = p_A^0 - p_A^0 * x_A$$

$$\Delta p = p_A^0 * (1 - x_A)$$

$$\Delta p / p_A^0 = x_B$$

Raoultův zákon

Relativní snížení tlaku páry rozpouštědla nad roztokem je rovno molovému zlomku rozpuštěné látky.

Důsledek = hygroskopické vlastnosti tzn. nad koncentrovaným roztokem je parciální tlak nižší než rovnovážný → rozpouštědlo kondenzuje až do vyrovnání (vysoušení)

Henryho zákon

Za konstantní teploty platí Henryho zákon:

$$x_2 = k * p_2$$

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

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

$$p_i = H_i * x_i$$

Kde:

p_i ... parciální tlak složky i v plyné fázi

x_i ... její molární zlomek ve fázi kapalně

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

Henryho zákon

Obdoba Raoultova zákona pro rozpuštěný plyn.

Množství plynu rozpuštěného v kapalině je úměrné jeho parciálnímu tlaku nad ní.

Z odvození Raoultova zákona ($p_p = \text{plyn}$, $k = \text{kapalina}$):

$$p_p = k * x_p$$

$$x_p = k' * p_p$$

$$n_p/n = k' * p_p$$

$$n_p = n * k' * p_p$$

n_p je úměrné výchozímu V plynu

$$V_p = V * \lambda * p_p$$

$$c_p = \lambda * p_p$$

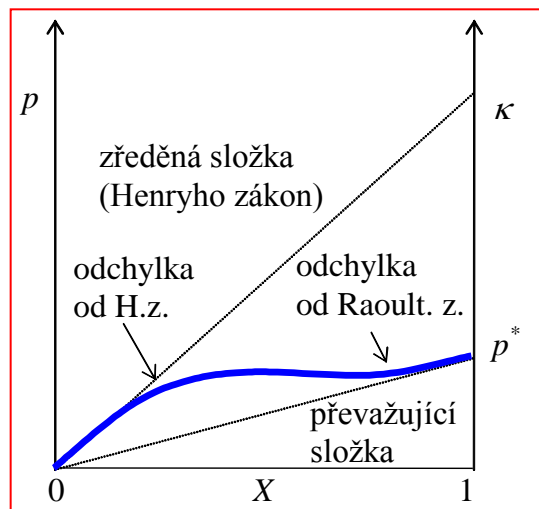
$\lambda =$ Bunsenův koeficient rozpustnosti

Koeficient rozpustnosti závislý na teplotě – s rostoucí teplotou množství rozpuštěného plynu klesá

Henryho zákon

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

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



Henryho zákon

Z Raoultova zákona plyne pro parciální tlak:

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

Kde:

p_i ... parciální tlak složky i v plynné fázi

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

y_i ... molární zlomek složky i ve fázi plynné

x_i ... její molární zlomek ve fázi kapalné

Dosazením do rovnice Henryho zákona dostaneme:

$$H_i = y_i * P / x_i$$

Henryho zákon

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

Dvousložkové systémy

Soustava kapalina - kapalina

Tři možné případy podle mísitelnosti kapalin:

- ↪ neomezeně mísitelné
- ↪ omezeně mísitelné
- ↪ nemísitelné

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

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

Dvousložkové systémy

Soustava tuhá látka - kapalina

Může být:

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

Příklad:

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

Dvousložkové systémy

Pro zředěné roztoky platí Raoultův zákon

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

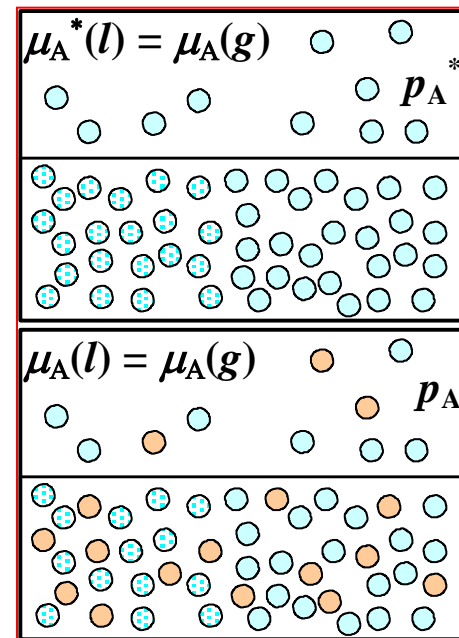
$$(p_1^0 - p) / p_1^0 = x_2$$

Kde:

p_1^0 ... tenze páry nad čistým rozpouštědlem

p ... tenze páry nad roztokem

x_2 ... molární zlomek rozpuštěné látky v roztoku



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

Třísložkové systémy

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

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

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

$$c_1 / c_2 = k$$

Kde:

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

k konstanta závislá na teplotě - Nernstův rozdělovací koeficient

Třísložkové systémy

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

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

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

Úpravou dostaneme:

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

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

Rovnovážné stavy

Fugacita

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

Pro čistou složku je fugacita definována vztahem:

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

Kde:

T ... teplota

p ... tlak

V ... objem

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

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

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

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

$$P_A = x_A * P$$

kde x_A je molární frakce A

$$x_A = n_A / \sum n_j$$

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

Potom fugacita plynu ve směsi je dána:

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

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Standardní stavy

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

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

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

Fugacita

Gibbsova funkce je kritériem termodynamické rovnováhy a její úbytek udává maximální užitečnou práci, kterou systém může vykonat při vratném ději za stálé teploty a tlaku.

Srovnáním obou vztahu dostaneme, že fugacita ideálního plynu je úměrná jeho tlaku:

$$R * T * d \ln f = R * T * d \ln P$$

Definiční rovnice fugacity má diferenciální tvar a tudíž neurčuje ještě numerickou hodnotu fugacity.

Fugacita

Proto připojil Lewis k definičnímu vztahu ještě podmínku, že **fugacita ideálního plynu je rovna jeho tlaku** - položil konstantu úměrnosti mezi fugacitou a tlakem ideálního plynu rovnu jedné:

$$f / p = 1$$

Za vyšších tlaků si nejsou tlak a fugacita reálného plynu rovny.

Na fugacitu pak můžeme pohlížet jako na korigovaný rovnovážný tlak.

V soustavě, která je v rovnováze, je fugacita libovolné složky ve všech fázích stejná.

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Fugacita – skutečná míra únikové snahy složky v roztoku.

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

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

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

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

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

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

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

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

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

dostaneme:

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

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

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

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

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

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

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

Fugacity plynů jsou blízké jejich tlakům.

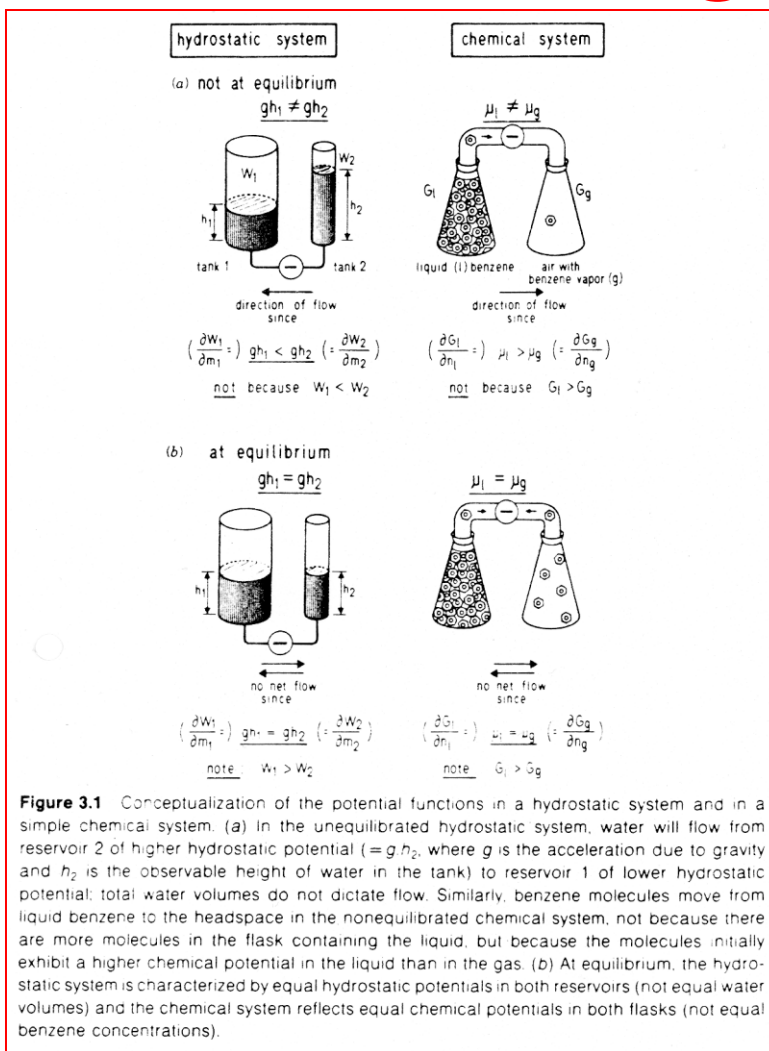
Vzhledem k neidealitě plynů se používá fugacitní koeficient Θ_A :

$$f_A = \Theta_A * P_A$$

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

Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Fugacita



Termodynamické funkce používané pro popis molekulárních energií

Fugacita

The diagram consists of four panels, each showing a schematic of a gas phase above a liquid phase, with arrows representing molecular interactions and pressure.

- Panel (a):** Labeled "ideal gas". The gas phase is shown with scattered molecules. The measured partial pressure is P_i . Below the diagram is the equation $f_i(g) = P_i$.
- Panel (b):** Labeled "pure organic liquid (reference state)". The gas phase is shown with molecules interacting with the liquid surface. The measured partial pressure is P_i^0 . Below the diagram is the equation $f_i(l) = f_i(g) = P_i^0$.
- Panel (c):** Labeled "ideal liquid solution of $i(\bullet)$ in $j(\circ)$ ". The gas phase is shown with molecules interacting with the liquid surface. The measured partial pressure is $x_i P_i^0$. Below the diagram is the equation $f_i(l) = f_i(g) = x_i P_i^0$.
- Panel (d):** Labeled "nonideal liquid solution of $i(\bullet)$ in e.g. water (\langle". The gas phase is shown with molecules interacting with the liquid surface. The measured partial pressure is $\gamma_i x_i P_i^0$. Below the diagram is the equation $f_i(l) = f_i(g) = \gamma_i x_i P_i^0$.

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

Fugacita

Každá kapalná nebo tuhá složka, at' čistá nebo ve směsi, má určitý tlak nasycených par, a proto je-li známa fugacita složky v plynné fázi, je známa i fugacita složky ve fázi kapalně nebo tuhé.

Pro modelování rovnováh a přechodu chemických látek ve složkách ekosystému se vychází z konceptu fugacity jako základního chemického kritéria.

Fugacita je rovnovážné kritérium, které si můžeme pro jednoduchost představit jako parciální tlak [Pa] určité složky v ekosystému.

Fugacita určité složky je pak úměrná koncentraci c [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$] a **fugacitní kapacitě** Z [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$] podle vztahu:

$$c = f * Z$$

Fugacita

Rovnovážné rozdělení (při stejné fugacitě) mezi různé fáze s koncentracemi složek c_1 a c_2 může být popsáno bezrozměrným rozdělovacím koeficientem K_{12} , který je v podstatě poměrem hodnot fugacitní kapacity Z :

$$K_{12} = c_1 / c_2 = f_1 * Z_1 / f_2 * Z_2 = Z_1 / Z_2$$

Hodnoty **fugacitní kapacity Z** pro různé fáze (složky prostředí) jsou závislé na stavu příslušné fáze, teplotě, složení (obsahu vzduchu, vody, organické hmoty, lipidů, vosků atd.).

Chemické látky se pohybují fázovým rozhraním nebo rozhraním mezi složkami prostředí do dosažení rovnováhy, ale ne rovnovážné koncentrace.

Fugacita

V **rovnováze** mají všechny chemické látky ve všech složkách prostředí **stejné fugacity**, ale **ne stejné koncentrace**.

Jestliže například je fugacita chemické látky ve složce A prostředí **vyšší** než fugacita stejné chemické látky ve složce B prostředí, pak tato chemická látka má **tendenci přecházet ze složky A do složky B**.

Fugacita je tedy mírou tendence k přechodu látky z jedné složky do druhé.

V rovnováze mají složky s vyšší fugacitní kapacitou také vyšší koncentraci uvažované chemické látky, například $Z_{\text{lipidy}} > Z_{\text{voda}}$ pro lipofilní látky.

Fugacitní kapacitu Z můžeme v každé složce prostředí určit z rozdělovacích koeficientů, (K_{OW} , H , K_{D} , K_{OC}) - ty lze experimentálně stanovit nebo najít v databázích či literatuře.

Fugacita

Rovnovážený rozdělovací koeficient K_{AB} je pak poměrem Z-hodnot (fugacitních kapacit):

$$C_A = Z_A * f_A$$

$$K_{AB} = C_A / C_B = Z_A * f / Z_B * f = Z_A / Z_B$$

Definice Z-hodnot začíná ve vzdušné fázi a pokračuje do dalších fází použitím naměřených rozdělovacích koeficientů.

Z-hodnoty mohou být odhadnuty pro chemickou látku a všechny fáze z fyzikálně-chemických a environmentálních vlastností.

Všechny Z-hodnoty jsou **teplotně závislé**.

Definice Z-hodnot

Fugacitní kapacita ovzduší: $Z_A(\text{air}) = 1 / RT$

Fugacitní kapacita půdy: $Z_S(\text{soil}) = f_{OC} * Z_S * K_{OC} * Z_W$

Fugacitní kapacita vody: $Z_W(\text{water}) = 1 / H$ nebo WS / VP

Kde:

R – plynová konstanta ($8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T – teplota (K)

f_{OC} – frakce organického uhlíku

ρ_S – hustota půdy (g cm^{-3})

K_{OC} – rozdělovací koeficient organický uhlík / voda

$$K_{OC} = 0.41 K_{OW}$$

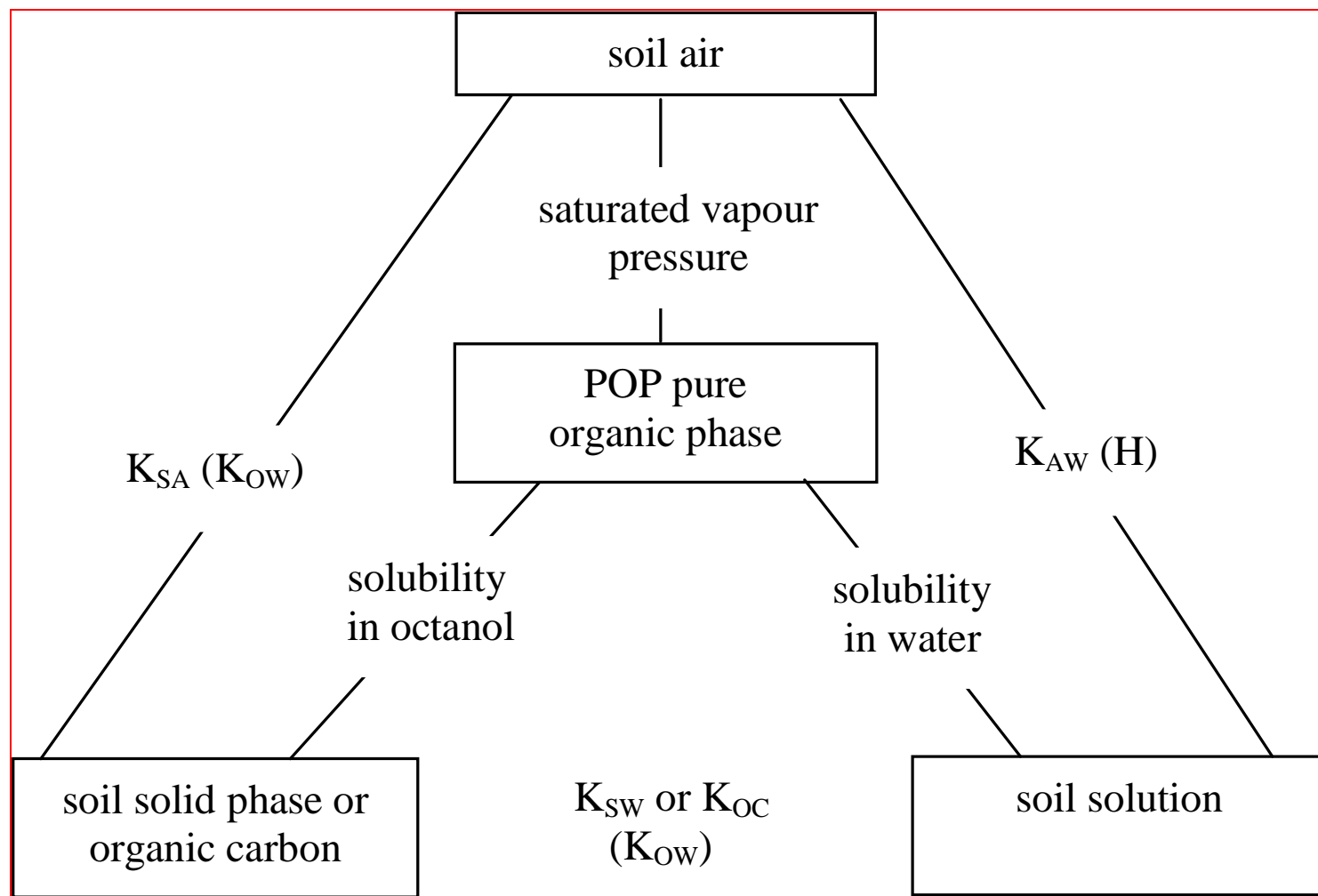
K_{OW} – rozdělovací koeficient / voda

H – konstanta Henryho zákona ($\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$)

WS – rozpustnost ve vodě (mol m^{-3})

VP – tenze par (Pa)

Diagram vyjadřující vztah rozdělovacích koeficientů a odpovídajících fyzikálně chemických vlastností chemických látek



Základy termodynamiky živých systémů

Živý systém

- ↪ Nerovnovážné otevřené systémy, nevratné děje → nelineární nevratná termodynamika
- ↪ Umí snižovat entropii - nutný energetický příjem
- ↪ Výrazně organizovaný, uspořádaný, udržovaný tokem částic a energie

Rozdělení stavových funkcí

- ↪ Dobře definovatelné v každé soustavě (V, n, m, U, \dots)
- ↪ Nedefinovatelné v nerovnováze (t, p, S, \dots)

Postulát lokální rovnováhy

Rozdělíme systém do malých částí, každou budeme v čase t izolovat a v $t + \Delta t$ v ní nastane rovnováha → každému bodu soustavy přiřadíme hodnoty části, ve které se nachází.

Základy termodynamiky živých systémů

Růst entropie otevřených systémů

- ↪ přijímané teplo
- ↪ ireverzibilní procesy v systému = produkovaná
- ↪ **produkce entropie σ_E** - množství entropie produkované jednotkovým objemem za jednotkový čas

Prigoginův princip

Při konstantních podmínkách otevřený systém spontánně spěje do stavu s nejmenší produkcí entropie.

Stacionární stav

- ↪ stav s minimální produkcí entropie
- ↪ nerovnovážený stav bez makroskopických změn
- ↪ např. stabilní gradient teploty (jedna část se zahřívá, druhá ochlazuje, ...)

Základy termodynamiky živých systémů

Fluktuace

Malé odchylky od rovnovážného nebo stacionárního stavu vzniklé tepelným pohybem částic

Zobecněný Le Chatelierův princip:

↪ V blízkosti stacionárního stavu vyvolávají fluktuace toky takového směru, že se jimi stacionární stav obnovuje

Bifurkační (kritický) bod

↪ hranice platnosti Le Chatelierova principu

↪ po překročení systém dospěje do odlišného stacionárního stavu

Disipativní struktura

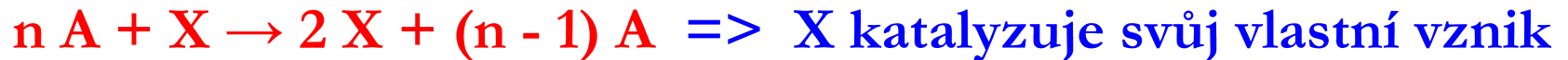
↪ uspořádaná nerovnovážná časově-prostorová struktura

↪ nerovnovážná struktura, již uspořádání je udržováno značným tokem energie a látek

↪ kem tepla stabilizovaný důsledek fluktuace (Prigogin)

Základy termodynamiky živých systémů

Autokatalytická reakce



Může existovat jen při chemických oscilacích okolo stacionární stavu (periodické změny)

Zdroje energie v živých systémech

fototrofní x chemotrofní organismy

autotrofní x heterotrofní organismy

Protonmotivní síla

- ↪ Elektrochemický potenciál vzniklý nerovnoměrným rozdělením H^+ na membráně
- ↪ Konečná fáze fotosyntézy i dýchacího řetězce
- ↪ Energie ukládána do ATP

Základy termodynamiky živých systémů

Spotřeba energie v živých systémech

- ↪ rozmnožování, růst, práce (mechanická, elektrická, osmotická, ...) - nic nemusí nutně být
- ↪ udržení látkové struktury, uspořádanosti, procesů ←
disipativní struktury s nutným tokem E