

Přírodovědecká fakulta
Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem



Studijní opora pro kombinované studium

ÚVOD DO CHEMIE

RNDR. JAN JIRSÁK, PH.D.

Ústí nad Labem

16. září 2011

Tuto oporu bylo nutné připravit v poměrně krátkém čase, proto je pravděpodobné, že obsahuje chyby. Prosím čtenáře, aby mě kontaktovali,¹ kdykoli na nějakou narazí.

Chtěl bych zde poděkovat RNDr. Jiřímu Škvorovi, Ph.D. za cenné připomínky k textu.

¹Nejlépe e-mailem: jan.jirsak@ujep.cz

Obsah

1 Úvod	3
1.1 Návod k použití	3
1.2 Výuka a hodnocení	4
1.3 Vymezení chemie	4
1.4 Studijní prameny	6
1.4.1 Práce s prameny	6
1.4.2 Cizojazyčné zdroje	7
1.4.3 Doporučené prameny	7
1.5 Kontrolní otázky	8
2 Fyzikálně-chemický obraz hmoty	8
2.1 Mikroskopická struktura hmoty	8
2.1.1 Makrosvět a mikrosvět	8
2.1.2 Látka a pole	8
2.1.3 Atomy a molekuly	9
2.1.4 Prvky a sloučeniny	10
2.1.5 Ionty	11
2.1.6 Kvantová mechanika	11
2.1.7 Chemické vazby	13
2.1.8 Mezimolekulární interakce	15
2.2 Klasifikace a stavy látek	16
2.2.1 Skupenství	16
2.2.2 Fáze	17
2.2.3 Směsi, roztoky a koloidy	17
2.2.4 Roztoky elektrolytů	18
2.2.5 Kyseliny a zásady	19
2.3 Stechiometrie a složení	19
2.3.1 Chemická reakce	19
2.3.2 Zákonitosti chemických přeměn	20
2.3.3 Hmotnost atomů a molekul	20
2.3.4 Látkové množství	22
2.3.5 Veličiny charakterizující složení směsí	23
2.4 Stavové chování	24
2.4.1 Stavová rovnice	24
2.4.2 Ideální plyn	25
2.4.3 Reálný plyn	26
2.4.4 Směs ideálních plynů	27
2.4.5 Standardní podmínky	28
2.5 Kontrolní otázky	28

2.6	Úlohy	29
3	Základy termodynamiky	30
3.1	Systém a okolí	31
3.2	Stavové veličiny	31
3.3	„Nultý“ zákon termodynamiky	32
3.4	První zákon termodynamiky	32
3.4.1	Objemová práce	34
3.4.2	Entalpie	34
3.4.3	Tepelné kapacity	34
3.5	Druhý zákon termodynamiky	35
3.5.1	Tepelné stroje	36
3.5.2	Vratné a nevratné děje	37
3.5.3	Entropie	37
3.5.4	Gibbsova energie	37
3.6	Třetí zákon termodynamiky	38
3.7	Kontrolní otázky	38
3.8	Úlohy	39
4	Termochemie	39
4.1	Standardní změny entalpie	39
4.1.1	Standardní reakční entalpie	39
4.1.2	Tabelované změny standardních entalpií	40
4.2	Termochemické zákony	41
4.2.1	Laplaceův–Lavoisierův zákon	41
4.2.2	Hessův zákon	41
4.3	Kontrolní otázky	42
4.4	Úlohy	43
5	Fázové a chemické rovnováhy	43
5.1	Chemický potenciál a aktivita	43
5.2	Fázová rovnováha	44
5.2.1	Podmínky fázové rovnováhy	44
5.2.2	Rovnováha kapalina–pára	45
5.2.3	Fázový diagram	47
5.2.4	Vícesložkové soustavy	48
5.2.5	Koligativní jevy	49
5.3	Chemická rovnováha	50
5.3.1	Kritérium chemické rovnováhy	50
5.3.2	Rovnovážná konstanta	50
5.3.3	Iontový součin vody, pH	51

5.3.4	Součin rozpustnosti	52
5.3.5	Le Chatelierův princip	52
5.4	Kontrolní otázky	53
5.5	Úlohy	53
6	Chemická kinetika	54
6.1	Elementární reakce	54
6.1.1	Molekularita elementárních reakcí	55
6.1.2	Srážková teorie	55
6.1.3	Teorie aktivovaného komplexu	56
6.2	Rychlostní rovnice	56
6.2.1	Reakční rychlost a rychlostní rovnice	56
6.2.2	Reakce prvního řádu	57
6.3	Složené reakce	58
6.4	Katalýza a inhibice	59
6.5	Kontrolní otázky	59
6.6	Úlohy	59

1 Úvod

1.1 Návod k použití

Tato útlá publikace by měla studentům kombinovaného dvouoborového studia v programu Chemie na PřF UJEP posloužit jako doplňující učební text pro předmět *Úvod do chemie*.

Vzhledem k rozsahu text není a nemůže být názorný ani úplný. Berte jej spíše jako osnovu, přehled či průvodce pro samostatné studium. Předpokládá se, že si své znalosti doplníte četbou literatury, popř. konzultacemi s vyučujícími. Doporučené statě k samostatné četbě jsou v textu vyznačeny např. takto:

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 13–14.

Pro zefektivnější práce s oporou jsou na příslušných místech vždy uvedeny úplné citace, nikoli zkrácené či číselné, jak je zvykem v odborné literatuře.

Text dále obsahuje ilustrační příklady označené následovně:

Text příkladu ...

Na konci každé kapitoly se nacházejí kontrolní otázky, na které byste měli znát odpověď, a dále úlohy k samostatnému procvičování.

Při řešení početních úloh dodržujte zásadu, že se zaokrouhluje až konečný výsledek. Dílčí výpočty provádějte s co největší přesností – předejte tak zbytečnému hromadění chyb.

1.2 Výuka a hodnocení

Jelikož má vaše studium kombinovanou formu, bude vaše vzdělávání spočívat dílem na našich společných seminářích a dílem na vaší samostatné práci doma. Semináře by měly tematicky pokrýt veškerou látku, nicméně je na vás, abyste si ji prohloubili a osvojili samostudiem. K tomu vám, kromě doporučené literatury, mohou pomoci konzultace, ať už osobní, či prostřednictvím elektronické pošty (jan.jirsak@ujep.cz); vřele vám doporučuji této možnosti maximálně využívat.

Podmínkou získání **zápočtu** je odevzdání řešení zadaných úloh v určeném termínu. Vypracovaná řešení musejí být bezchybná a úplná po formální i věcné stránce; navíc by měl být kladen důraz i na pedagogický rozměr, tj. aby mohl váš text posloužit jako případné vzorové řešení pro vaše vrstevníky. Postup řešení by měl být vysvětlen tak, aby jej mohl pochopit i neodborník: všechny netriviální kroky provedené při výpočtu by měly být zdůvodněny a u použitých vztahů by mělo být uvedeno, z jakých základních principů plynou. Vypracovaná úloha musí kromě postupu obsahovat zadání i slovní odpověď. Všechny symboly, jejichž význam by nemusel být čtenáři zřejmý, je třeba nadefinovat. Student musí být schopen prokázat, že postupu řešení rozumí.

Zkouška se skládá z písemného testu a ústní části. Písemný test prověřuje jak teoretické znalosti, tak schopnost vyřešit početní úlohy. Ústní část slouží spíše ke korekci výsledného hodnocení na základě doplňujících otázek.

1.3 Vymezení chemie

Chemie je nauka o vlastnostech, složení a přeměnách látek. Chemii obvykle dělíme na dále popsané základní disciplíny:

- **Anorganická chemie** se zabývá vlastnostmi, přípravou a reakcemi látek „minerálních“, majících původ v neživé přírodě.
- **Organická chemie** naproti tomu studuje zejména látky vznikající ve spojitosti s činností živých organismů. Dle moderní definice jsou organické všechny sloučeniny uhlíku vyjma oxidů, kyanidů, karbidů, kyseliny uhličitě, hydrogenuhličitany a čistého uhlíku. Rozlišování orga-

nické a anorganické chemie můžeme považovat za historický přežitek, obě disciplíny si nicméně i v moderním pojetí zachovaly svá specifika.

- **Biochemie** je nauka o chemických procesech probíhajících v živých soustavách. Takových procesů se většinou účastní složité organické molekuly.
- **Analytická chemie** se zabývá metodami umožňujícími stanovit chemické složení látek.
- **Fyzikální chemie** je disciplína, která studuje obecné rysy chování chemických soustav. Fyzikální chemie nám umožňuje kvantitativně popsat chemické děje a vysvětlit jejich příčiny na základě fundamentálnějších fyzikálních principů.
- **Makromolekulární chemie** zkoumá polymery, což jsou látky tvořené velkými molekulami – makromolekulami.
- **Jaderná chemie** se zabývá procesy na úrovni atomových jader a chemickými účinky radioaktivního záření.
- **Obecná chemie** je spíše didaktický celek, který je chápán jako úvod k chemii fyzikální, obohacený případně o základní partie ostatních chemických oborů. Obecná chemie bude v podstatě tvořit náplň předmětu *Úvod do chemie* a tudíž i této opory.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 9.

Polák R., Zahradník R.: *Obecná chemie – stručný úvod*, Academia, Praha 2000, kap. 10.

V rámci anorganické chemie můžeme například zkoumat, jaká je krystalová struktura modré skalice, či jak připravit zinek. Výroba toluenu spadá do chemie organické. Biochemie například studuje chemické pochody, které probíhají v našem těle při zpracování živin z potravy. Analytická chemie nám může pomoci stanovit obsah těžkých kovů v půdě, či kvalitu pitné vody. Teoretický popis destilace je doménou chemie fyzikální. Příprava polyethylenu (PET), či jiných plastů, spadá do makromolekulární chemie. Poškození DNA v důsledku radiace či zpracování jaderného paliva zkoumá jaderná chemie.

1.4 Studijní prameny

1.4.1 Práce s prameny

S rozvojem výpočetní techniky a Internetu se zdá, že klesá význam tradičních tištěných publikací, nicméně ruku v ruce s tímto pokrokem vyvstává nutnost naučit se s informacemi dobře nakládat. Dnes už není takovým problémem dostupnost informace, jako spíše její *důvěryhodnost*. Tištěné publikace i internetové zdroje uvedené níže (1.4.3 Doporučené prameny) můžete povětšinou brát jako kvalitní zdroj informace pro vaše studium. Co ale dělat v případě, když na Internetu sami nějaký zdroj naleznete? Důvěryhodnost zdroje můžete odhadnout na základě následujících kritérií:

- Důvěryhodný zdroj neobsahuje očividné věcné ani gramatické chyby.
- Důvěryhodný zdroj hojně cituje, tj. odkazuje na jiné zdroje podporující předkládaná tvrzení. Odkazované prameny by měly být kvalitní monografie, články ve vědeckých časopisech, popř. další důvěryhodné zdroje.
- Pokud autor převezme z jiné práce úryvek textu, tabulku, obrázek apod., musí původní zdroj rovněž uvést. Pokud by to neudělal, nejenže by v podstatě vydával cizí práci za svou, ale také by znemožnil čtenáři dohledat kontext.
- Důvěryhodný zdroj má většinou střízlivý a jednoduchý styl, sloužící hlavnímu účelu: sdělit informaci. Stránky s příliš „cirkusovým“ designem jsou podezřelé, nicméně existují i výjimky (většinou se jedná o snahu dané téma zpopularizovat).
- Všimněte si, zda je text konzistentní (tj. souvislý, celistvý). Pokud autor často odkazuje na neexistující kapitoly a obrázky, používá různé druhy číslování, mění značení nebo grafický styl apod., je zřejmé, že byl text sešit „horkou jehlou“ z několika různých dokumentů, aniž by si autor (lze-li ho ještě tak nazvat) pečlivě zkontroloval výsledek. Takovému autorovi nedůvěřujte.
- Pokud je informace k dispozici jako soubor ke stažení, snažte se vyhnout formátům s uzavřenými standardy, jako např. DOC (MS Word) nebo PPS (MS PowerPoint). Zkušení autoři dávají přednost dobře přenositelným formátům dokumentů, zejména PDF (Portable Document Format) a PS (PostScript).
- Autor práce by měl být zřetelně uveden. Jedná-li se o uznávaného experta v oboru, můžeme očekávat kvalitní studijní materiál.

- Všimějte si, na jakém serveru se stránka/soubor nachází. Dobrým znamením je, pokud adresa patří vysoké škole nebo ústavu Akademie věd; ani to bohužel vždy nezaručuje kvalitu. Pokud se v nějakém dokumentu tvrdí, že pochází z dané instituce či od daného autora, pokuste se ověřit, že tomu tak skutečně je – například zjištěním, zda instituce nebo autor na dokument odkazuje ze svých oficiálních stránek.
- Máte-li sebemenší pochybnosti o správnosti vámi nalezené informace, snažte se najít co nejvíce jiných zdrojů, se kterými je možno informaci porovnat. Toto je užitečné i v případech, kdy pochybnosti nemáte.

1.4.2 Cizojazyčné zdroje

Znalost cizích jazyků, zejména *angličtiny*,² je samozřejmostí pro odborníka, který si chce udržet aktuální přehled o svém oboru. Tempo vývoje a nárůstu poznatků ve vědě a technice je v současnosti obrovské. Je nemyslitelné, aby byly všechny odborné práce překládány do českého jazyka. To se týká i terminologie. Odborníci komunikují na mezinárodní úrovni a neustálé překládání odborných textů by tuto komunikaci brzdilo. I vám, jako studentům, může být znalost angličtiny velmi prospěšná, protože vám otevře cestu k informacím, které byste v češtině v takové kvalitě a takovém rozsahu získat nemohli.

1.4.3 Doporučené prameny

- Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986.
- Polák R., Zahradník R.: *Obecná chemie – stručný úvod*, Academia, Praha 2000.
- Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985.
- Boublík T.: *Chemická termodynamika* (skripta), Karolinum, Praha 2006.
- Söhnel O.: *Obecná chemie* (skripta), Ped. fakulta UJEP, Ústí n. L. 1998.
- Atkins P. W.: *Physical Chemistry*, Oxford Univ. Press. 1978–1994.
- <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky> (16. září 2011)
- <http://www.wikipedia.org> (16. září 2011)

²V minulosti byly stěžejní vědecké práce hojně vydávány i v němčině, ruštině a francouzštině. Dnešní mezinárodní vědecké časopisy už používají prakticky výhradně angličtinu. Ta je rovněž jednacím jazykem mezinárodních vědeckých setkání.

1.5 Kontrolní otázky

1. Co studuje chemie?
2. Vyjmenujte základní chemické obory a stručně popište, čím se zabývají.
3. Které sloučeniny uhlíku jsou považovány za anorganické?

2 Fyzikálně-chemický obraz hmoty

2.1 Mikroskopická struktura hmoty

2.1.1 Makrosvět a mikrosvět

V chemii, a zejména v chemii fyzikální, dáváme často do souvislosti děje a objekty **makroskopické**, tvořící **makrosvět** poznatelný našimi smysly, s těmi **mikroskopickými**, které jsou příliš nepatrné na to, abychom je mohli vnímat přímo. Vlastnosti objektů **mikrosvěta**, jako jsou **elementární částice** a z nich utvořené atomy a molekuly, můžeme poznávat pouze nepřímo, na základě zprostředkovaných „svědectví“ rozličných přístrojů a metod.

Jednotlivé elementární částice nemůžeme přímo vidět, ale lze například zobrazit jejich trajektorie v mlžné komoře. Pomocí rentgenové difrakce lze zjistit, jak jsou uspořádány atomy v krystalických látkách. Mikroskopie atomárních sil (angl. zkratka AFM) umožňuje zobrazit atomární strukturu povrchu pevných látek.

2.1.2 Látka a pole

Hmota se ve fyzice tradičně rozděluje na **látku** a **pole**.³

- **Látka** představuje vlastní „materiální“ kostru hmoty. Je tvořena částicemi s nenulovou klidovou hmotností, jako jsou elektrony, protony a neutrony – tyto částice mají poločíselný spin (jsou to tzv. fermiony) a jsou stavebními kameny atomů a molekul, tj. základních objektů chemického světa.
- **Pole** naproti tomu zprostředkovává **interakci**, tj. vzájemné působení hmotných částic. Nositeli pole jsou částice s nulovou klidovou hmotností mající celočíselný spin (bosony). Z těchto částic nás zde zajímají

³Toto dělení je zastaralé, nicméně názorné. Pohled více odpovídající současnému stavu fyziky naleznete např. v monografii Polák R., Zahradník R.: *Obecná chemie – stručný úvod*, Academia, Praha 2000, str. 38–40.

pouze fotony, které jsou částicemi světla a zprostředkovávají elektromagnetickou interakci.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 13–14.

2.1.3 Atomy a molekuly

Základní stavební jednotkou látky je pro chemika **atom**. Atom je složen z kladně nabitého jádra a záporně nabitého elektronového obalu. Atomové jádro je tvořeno nukleony, což jsou protony (elementární kladný náboj) a neutrony (bez náboje). Na přelomu 19. a 20. století se objevitel elektronu Thomson mylně domníval, že záporné elektrony jsou v atomu obklopeny souvislým oblakem kladného náboje. Tento názor vyvrátil Rutherford v roce 1909 pomocí experimentu, při kterém ozařoval tenkou zlatou fólií částicemi α . Rutherfordův experiment⁴ ukázal, že kladný náboj je v atomu soustředěn do velmi malé oblasti – atomového jádra. Jádro je v porovnání s nejmenšími meziatomovými vzdálenostmi prakticky bodové, přestože je v něm soustředěna téměř veškerá hmotnost atomu.

Proton a neutron mají zhruba $1800\times$ větší hmotnost než elektron. Rozměry atomových jader jsou řádu jednotek femtometrů ($1\text{ fm} = 10^{-15}\text{ m}$), kdežto pro délku chemických vazeb a velikost atomů se používá jednotka Ångström, $1\text{ Å} = 10^{-10}\text{ m}$ tedy o pět řádů větší. Obvykle se délky chemických vazeb pohybují kolem 1 až 2 Å.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 27–28.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 41.

Atomy se spojují **chemickými vazbami** do větších celků, které se nazývají **molekuly**.

Spojením dvou atomů vodíku, 2H, a jednoho atomu kyslíku, O, utvoříme molekulu vody, H₂O.

⁴Měli bychom spíše říkat Geigerův–Marsdenův, neboť tito dva pánové pod Rutherfordovým dozorem experiment skutečně provedli.

2.1.4 Prvky a sloučeniny

Počet protonů v jádře atomu nazýváme protonovým číslem, Z , a počet neutronů neutronovým číslem, N . Souhrnný počet nukleonů je tzv. nukleonové číslo, A .

Prvek je látka, která je složena z atomů o stejném protonovém čísle.

Protonové číslo tedy rozhoduje, k jakému prvku daný atom náleží, bez ohledu na hodnotu neutronového čísla. V periodické tabulce prvků jsou prvky seřazeny právě podle protonového čísla.

Atom s protonovým číslem 6 je vždy atomem uhlíku, C, atom křemíku, Si, má vždy protonové číslo 14 a jódu, I, 53.

Látka, která je složena pouze z atomů se stejným protonovým i neutronovým číslem se nazývá nuklid. Různé nuklidy náležící témuž prvku (tj. mající stejné protonové číslo) se nazývají izotopy. Chceme-li nuklid jednoznačně určit, používáme následující zápis:



kde X je symbol prvku. Protonové číslo lze vynechat, protože je jednoznačně dáno prvkem.

Prvek kyslík, ${}_8\text{O}$, se v přírodě vyskytuje ve třech izotopech: ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$ a ${}^{18}_8\text{O}$.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 28–29.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 26–27.

Sloučenina je látka, která je složena ze stejných molekul.

Obvykle pro sloučeninu nespécifikujeme přesně izotopy prvků, které ji tvoří – molekuly ve sloučenině se mohou lišit neutronovými čísly zúčastněných atomů. Nahradíme-li v molekule nějaký atom jiným izotopem téhož

prvku, jedná se, pro účely definice sloučeniny, o stejnou molekulu.⁵

☒ Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 152.

2.1.5 Ionty

Atomy a molekuly jsou elektricky neutrální objekty – počet protonů v jádře/jádrech je stejný jako počet elektronů v elektronovém obalu, a tudíž je jejich celkový elektrický náboj nulový. Z elektronového obalu atomu či molekuly lze ovšem za určitých okolností elektrony vyjmout, a nebo je tam lze naopak přidat. Získáme tak nabitě částice, kterým se říká ionty⁶. Odebráním elektronů vznikají kladně nabitě **kationty** a přidáním elektronů záporně nabitě **anionty**. Náboj iontu v jednotkách elementárního náboje doplněný znaménkem (popř. pouze znaménko pro jednotkový náboj) uvádíme jako horní index symbolu označující původně neutrální částici.

Atom chloru má v jádře 17 protonů a v elektronovém obalu 17 elektronů – jeho celkový náboj je tedy nulový. Přidáme-li do jeho elektronového obalu jeden elektron, získáme záporně nabitě chloridový anion, Cl^- . Atom vápníku má 20 protonů a 20 elektronů. Odnětím dvou elektronů získáme vápenatý kation, Ca^{2+} . Molekula NO_2 se po nabití jedním elektronem stane aniontem NO_2^- .

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 51.

2.1.6 Kvantová mechanika

Pro chemii je kvantová mechanika klíčovou fyzikální teorií, neboť umožňuje popsat a vysvětlit mikroskopické děje na úrovni atomů a molekul, které byly před jejím příchodem studovány čistě empiricky.⁷ V roce 1913 uvedl dánský fyzik Niels Bohr svůj model atomu, který reprodukoval naměřené spektrum atomu vodíku a nahrazoval starší modely Thomsona a Rutherforda. Kvantová mechanika, jejímž byl N. Bohr spoluzakladatelem, poskytla jeho modelu hlubší a obecnější teorii.

⁵Výjimečně požadujeme konkrétní izotopy. Např. sloučenina s názvem těžká voda se skládá z molekul D_2O , kde D označuje deuterium, tedy nuklid ^2H

⁶V 1. a 4. pádě jedn. č. *ion* nebo *iont*

⁷To znamená pouze na základě zkušenosti (pozorování), bez hlubšího poznání zákonitostí a příčin, které k pozorovanému jevu vedou.

Ústředním objektem kvantové mechaniky je **vlnová funkce**, Ψ , která je funkcí souřadnic studovaných částic a času a obecně nabývá komplexních hodnot. Kvadrát modulu (absolutní hodnoty) vlnové funkce částice o polohovém vektoru $\vec{r} = (x, y, z)$ v čase t představuje hustotu pravděpodobnosti, $p(\vec{r}, t)$, že se daná částice v příslušné poloze v daném čase vyskytne,⁸ tj.

$$p(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2$$

Omezíme se dále na tzv. stacionární stavy, ve kterých nezávisí hustota pravděpodobnosti na čase. Pro takové stavy je možno vlnovou funkci faktorizovat na dvě části, z nichž jedna závisí pouze na čase a druhá pouze na poloze,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \tau(t)\psi(\vec{r})$$

Časově nezávislá funkce ψ je řešením tzv. stacionární Schrödingerovy rovnice,

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

kde \hat{H} je takzvaný Hamiltonův operátor a E je celková energie příslušející stavu popsanému funkcí ψ . Může existovat nekonečně mnoho funkcí ψ a příslušných hodnot E vyhovujících stacionární Schrödingerově rovnici. Stacionární řešení pro elektron v poli atomového jádra se nazývají **atomové orbitaly**. Orbital je tedy striktně vzato matematická funkce (splňující Schrödingerovu rovnici), nikoli oblast prostoru, kde se elektron s jistou pravděpodobností vyskytuje.⁹ Tyto oblasti jsou nicméně užitečným zobrazením orbitalů a z jejich tvaru lze mnohé vyčíst.

V molekulách se atomové orbitaly kombinují do molekulových orbitalů (metoda MOLCAO).

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 37–46.

Polák R., Zahradník R.: *Obecná chemie – stručný úvod*, Academia, Praha 2000, str. 47–60.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 47–49.

⁸Hustota pravděpodobnosti je funkce, ze které lze pravděpodobnost jevu vypočítat integrací. Více viz doporučená literatura.

⁹Zajímavou vlastností atomových orbitalů je, že nabývají nenulových hodnot i ve velkých vzdálenostech od jádra. Přestože je většina elektronové hustoty omezena na malou oblast v okolí jádra, může se elektron náhodně vyskytnout prakticky libovolně daleko. Dá se tedy říci, že elektronový obal atomu sahá do nekonečna, přestože jeho projevy jsou v makroskopických vzdálenostech od jádra krajně nepravděpodobné.

2.1.7 Chemické vazby

Chemická vazba je pevné a těsné spojení dvou (někdy i více) atomů. Na její rozdělení bývá potřeba energií řádu stovek kJ mol^{-1} .

Stabilita vazby bývá zdůvodňována překryvem atomových orbitalů tak, že mezi atomy vzniknou místa se zvýšenou elektronovou hustotou, ke kterým jsou přitahována kladná atomová jádra. Nicméně je potřeba si uvědomit, že jakákoli jednoduchá vysvětlení chemické vazby jsou jen nedokonalou náhradou přesného¹⁰ kvantověmechanického popisu, který se bohužel poněkud vymyká naší intuici vypěstované pozorováním objektů makrosvětla. Rovněž tradiční pohled na chemickou vazbu jako na sdílení elektronového páru je zastaralá, leč užitečná, konstrukce.

Chemické vazby se účastní pouze vnější, **valenční**, elektrony, které jsou nejdále od jádra. Ostatní, vnitřní, elektrony do vazby nevstupují.

Atom uhlíku má celkem 6 elektronů, ale pouze 4 z nich jsou valenční. Zbylé 2, tj. vnitřní, leží blíže jádra a chemických vazeb se neúčastní.

U chemických vazeb lze sledovat tyto vlastnosti:

- **Disociační energie**, D – energie potřebná k rozdělení vazby. Většinou se udává v kilojoulech na mol vazeb.

Vazba mezi kyslíkem a vodíkem ve vodě má disociační energii $493,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- **Polarita vazby** – Jednotlivé prvky periodického systému mají různou **elektronegativitu**, χ , tj. míru schopnosti poutat své valenční elektrony (hodnoty χ bývají uvedeny v periodické tabulce prvků). Setkali-li se dva prvky s podobnou hodnotou elektronegativity, je hustota výskytu sdílených valenčních elektronů rozdělena mezi oba prvky rovnoměrně – taková vazba se nazývá **kovalentní nepolární**. Má-li však jeden prvek z páru elektronegativitu znatelně vyšší, mají valenční elektrony tendenci častěji setrávat v blízkosti tohoto atomu. Dojde tedy k částečnému přesunu elektronů na elektronegativnější z obou prvků, takže příslušný atom jako celek získá částečný, tzv. **parciální**, záporný náboj, zatímco prvek elektropozitivnější získá parciální náboj kladný. Čím je rozdíl elektronegativit větší, tím je vazba polárnější. S polaritou vazby se zvyšuje příspěvek prostého elektrostatického přitahování

¹⁰Dle současných představ

opačných nábojů k celkové pevnosti vazby. Extrémním případem je vazba čistě **iontová**, u níž dochází k úplnému přesunu sdíleného páru na elektronegativnější atom, který se tím stává aniontem a je přitahován k obnaženému kationtu, tj. elektro pozitivnějšímu z dvojice, pouze Coulombovou silou. Následující přehled udává rozdíly elektronegativit, $\Delta\chi$, které se obvykle používají pro rozlišení jednotlivých stupňů polarit vazeb:

- kovalentní nepolární vazba, $\Delta\chi \leq 0,4$
- kovalentní polární vazba, $0,4 < \Delta\chi \leq 1,7$
- iontová vazba, $\Delta\chi > 1,7$

Zkoumejmě vazbu v molekule chlorovodíku, HCl. Vodík, H, má elektronegativitu 2,15, chlor, Cl, má 3,1. Rozdíl je 0,95, což podle výše uvedeného přehledu odpovídá vazbě kovalentní polární. Vodík bude mít, jako elektro pozitivnější z dvojice, parciální kladný náboj, kdežto chlor bude mít parciální záporný náboj stejné velikosti. Molekula jako celek zůstává elektroneutrální.

- **Násobnost** vazby je počet sdílených vazebných elektronových párů. Rozlišujeme vazby jednoduché, dvojně a trojně. Jednoduché vazby jsou typu σ – mají zvýšenou elektronovou hustotu na spojnici vázaných atomů. Násobné vazby obsahují kromě σ -vazeb též vazby typu π , které se vyznačují zvýšenou elektronovou hustotou v okolí spojnice, nikoli na ní.

V molekule vodíku, H–H, spolu atomy vodíku sdílejí jeden vazebný elektronový pár – vazba v této molekule je jednoduchá. V molekule ethenu (ethyleny), $H_2C=CH_2$, sdílejí atomy uhlíku dva elektronové páry, jsou tedy spojeny vazbou dvojnou. V molekule dusíku, $N\equiv N$, nebo ethynu (acetyleny), $HC\equiv CH$, je trojná vazba.

- **Lokalizace** – „Normální“ vazby, které můžeme nakreslit jako spojnici mezi dvěma atomy, jsou takzvaně **lokalizované**. To znamená, že se sdílené elektrony vyskytují prakticky jenom v okolí dvou vázaných atomů. Existují ovšem i vazby **delokalizované**, ve kterých se o elektronový pár dělí tři a více atomů a které již nelze jednoduchou čarou znázornit.

„Dvojné“ vazby v molekule benzenu jsou ve skutečnosti delokalizované. Hustota výskytu 6 π -elektronů je rovnoměrně rozložena podél celého kruhu.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 55–87.

2.1.8 Mezimolekulární interakce

Kromě chemických vazeb mezi atomy působí i mezi celými molekulami určité síly: **mezimolekulární (také nevazebné) interakce**, které bývají řádově slabší. Rozeznáváme tyto základní typy nevazebných interakcí:

- **Elektrostatické interakce** – působí mezi parciálními i celočíselnými náboji v různých molekulách, popř. iontech. Náboje mohou být i indukované, tj. vyvolané přítomností náboje na druhé molekule (dochází k tzv. polarizaci).
- **Londonovy disperzní síly** – působí mezi dvěma molekulami, z nichž ani jedna neobsahuje trvalé (permanentní) náboje. Lze je vysvětlit jako interakci nábojů, které se tvoří náhodnými fluktuacemi v elektronovém obalu (vznikají a zanikají tzv. okamžité dipóly).
- **Vodíková vazba** (vodíkový můstek) – bývá vyčleňována zvlášť pro svou sílu a směrovost. Účastní se jí vždy vodík chemicky vázaný k elektronegativnímu prvku (F, O, N) a elektronegativní prvek ve druhé molekule. Typickým příkladem je voda, za jejíž unikátní vlastnosti¹¹ je zodpovědná právě síť vodíkových vazeb. Vodíková vazba má převážně elektrostatický charakter.

Ocitnou-li se dvě molekuly příliš blízko, začne mezi nimi působit silná odpudivá síla, která zabraňuje jejich překryvu. Molekuly si tak udržují tzv. **vyložený objem**, ve kterém se nemůže nacházet žádná jiná molekula. V tomto ohledu se molekuly chovají podobně jako neprostupná tělesa makrosvěta.

Souhrně se mezimolekulární interakce, vyjma vodíkové vazby a interakcí, kterých se účastní ionty, nazývají **van der Waalovy síly**.

Soubor částic, mezi kterými žádné síly nepůsobí, se nazývá **ideální plyn**. Molekuly ideálního plynu „nevědí“ jedna o druhé – nemohou se nijak ovlivnit. Je zřejmé, že jako ideální plyn se budou chovat plyny s velmi nízkou hustotou.

¹¹Např. zvyšování hustoty od 0 do 4 °C

Mezimolekulární interakce drží pohromadě kapaliny, jsou zodpovědné za fázové přechody, řídí rozpouštění látek a zprostředkovávají řadu důležitých biochemických procesů.¹²

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 91–94.

2.2 Klasifikace a stavy látek

2.2.1 Skupenství

Většina látek může existovat v několika různých skupenstvích. Rozeznáváme tři¹³ základní: **pevnou látku** (značíme *s*), **kapalinu** (*l*) a **plyn** (*g*). Kapaliny a pevné látky označujeme pojmem kondenzované fáze, plyny a kapaliny lze zase souhrně nazvat tekutinami. Ochladíme-li libovolnou čistou látku (představte si třeba vodu nebo olovo) na absolutní nulu (0 K, tj. $-273,15\text{ °C}$), bude ve skupenství pevném. Budeme-li nyní vzorek zahřívat (za konstantního, řekněme normálního atmosferického, tlaku), jeho teplota poroste, až se zastaví na tzv. teplotě tání. Na této teplotě vzorek setrvává, dokud celý neroztaje na kapalinu. Potom se teplota při ohřevu zase začne zvyšovat, až do bodu varu. Teplota poté zůstane znovu konstantní, dokud se všechna kapalina nevypaří na plyn.

Základní charakteristiky jednotlivých skupenství:

- Pevná látka (*s*)
 - Má stálý tvar
 - molekuly zůstávají uvězněny na svých místech (vykonávají pouze vibrační pohyb kolem rovnovážných poloh)
 - špatně stlačitelná
- Kapalina (*l*)
 - zaujímá tvar nádoby, tvoří hladinu
 - molekuly se pohybují volně, ale „překázejí si“
 - špatně stlačitelná
- Plyn (*g*)
 - zaujímá tvar nádoby, netvoří hladinu, plyny se neomezeně mísí

¹²Vlákna dvojšroubovice DNA drží pohromadě také díky mezimolekulárním interakcím.

¹³Neuvažujeme zde plasma, které bývá označováno jako čtvrtý skupenský stav.

- molekuly jsou daleko od sebe a ovlivňují se málo
- dobře slačitelný

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 131–132.

2.2.2 Fáze

Fáze je útvar mající v celém objemu stejné vlastnosti. Fáze je oddělena od ostatních částí systému fázovým rozhraním, kde se vlastnosti¹⁴ skokově mění.

Podle počtu fází rozeznáváme systémy

- **Homogenní** (stejnorodé), obsahující pouze jednu fázi
- **Heterogenní**, obsahující dvě a více fází

Vzduch v místnosti, kapka vody nebo zlatá mince jsou homogenními systémy. Heterogenní je například směs oleje a vody či nápoj s ledem.

2.2.3 Směsi, roztoky a koloidy

Jak již bylo řečeno, látku tvořenou jedním typem molekul nazýváme chemickou sloučeninou (chemickým individuem). Systém obsahující dvě a více chemických sloučenin nazýváme **směs** a jednotlivé sloučeniny považujeme za její **složky** (komponenty). Homogenní, tj. jednofázová, směs se nazývá **roztok**. Nejčastěji hovoříme o kapalných roztocích pevných látek, např. roztok glukózy ve vodě. Často se jedné složce roztoku říká **rozpuštědlo** (solvent) a druhé **rozpuštěná látka** (solut), přičemž rozpuštědla je v roztoku zpravidla více než rozpuštěné látky. Tato vžitá pojmenování nicméně nemají přesné definice a používají se tak, jak je u daných typů roztoků zvykem. Voda je například téměř vždy rozpuštědlem.

Smísíme-li 10 g ethanolu a 40 g vody, obdržíme, vzhledem k neomezené mísitelnosti těchto dvou kapalin, homogenní směs. Můžeme též říci, že jsme připravili 20% roztok ethanolu ve vodě.

☒ Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 152–155, 229.

Na pomezí heterogenních a homogenních směsí stojí disperzní soustavy –

¹⁴Například hustota nebo rychlost zvuku.

koloidy, ve kterých jsou částičky jedné fáze o velikosti jednotek až stovek nanometrů rozptýleny (dispergovány) v prostředí fáze druhé. Podle skupenství zúčastněných fází rozeznáváme několik typů disperzních soustav (v závorce dispergovaná fáze / disperzní prostředí):

- Sol (s/l), tuhý aerosol (s/g)
- Emulze (l/l), aerosol (l/g), gel (l/s)
- Pěna (g/l)

Kouř je tuhý aerosol, inkoust je sol, mléko je emulze, mlha je aerosol, želatina je gel.

2.2.4 Roztoky elektrolytů

Elektrolyt je látka, která v polárních rozpouštědlech, typicky ve vodě, disociuje na ionty. Podle disociačního stupně elektrolytu, α , definovaného jako poměr počtu disociovaných molekul, N_{disoc} , a počtu všech molekul, N , tj.

$$\alpha = \frac{N_{\text{disoc}}}{N}$$

rozeznáváme

- silné elektrolyty: $\alpha = 1$ (vše je disociováno¹⁵)
- slabé elektrolyty: $\alpha < 1$ (v roztoku jsou přítomny i nedisociované molekuly)

NaCl ve vodě je za normálních podmínek silným elektrolytem. Kyselina octová ve vodě je elektrolytem slabým.

i Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 243.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 233–235.

¹⁵Hypoteticky. Ve skutečnosti najdeme i u silných elektrolytů nedisociované iontové páry.

2.2.5 Kyseliny a zásady

- **Arrhenius:** Kyselina je látka schopná odštěpit proton, tj. vodíkový kation, H^+ ,¹⁶ zásada je látka schopná odštěpit hydroxidový anion, OH^- .
- **Brønsted a Lowry:** Kyselina je schopná odštěpit H^+ , zásada je schopná H^+ přijmout.
- **Lewis:** Kyselina má vakantní (volný) orbital, zásada má volný elektronový pár.

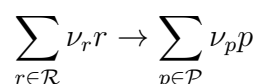
NH_3 je Brønstedova i Lewisova zásada, nikoli však Arrheniova. BCl_3 je Lewisova kyselina, není však kyselinou podle Arrhenia ani Brønsteda.

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 249–253.

2.3 Stechiometrie a složení

2.3.1 Chemická reakce

Při chemických reakcích dochází k přeskupování atomů, z nichž jsou tvořeny molekuly – vznikají a zanikají chemické vazby. Chemickou reakcí jsou dotčeny pouze valenční sloupky elektronového obalu; vnitřní elektrony a jádro zůstávají beze změny.¹⁷ Chemické reakce se zapisují chemickými rovnicemi. Obecný tvar chemické rovnice je:



\mathcal{R} ... **reaktanty**, tj. sloučeniny, které při reakci zanikají

\mathcal{P} ... **produkty**, tj. sloučeniny, které reakcí vznikají

ν ... **stechiometrické koeficienty**¹⁸

¹⁶Proton se ve vodě nevyskytuje samostatně. Je vázán v částici H_3O^+ , které se říká oxoniový kation (též hydroxoniový kation, oxonium či hydronium).

¹⁷Ke změnám na úrovni atomového jádra dochází při jaderných reakcích.

¹⁸V odborné literatuře se stochiometrické koeficienty reaktantů často berou záporné a produktů kladné. Chemickou reakci lze potom elegantně zapsat jako jednu sumu přes všechny látky, které se reakce účastní, tj.

$$0 = \sum_{i \in \mathcal{R} \cup \mathcal{P}} \nu_i i$$

V reakci $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ je reaktantem H_2O_2 , se stechiometrickým koeficientem 2, a produkty jsou H_2O a O_2 s koeficienty 2 a 1.

2.3.2 Zákonitosti chemických přeměn

- **Zákon zachování hmotnosti** (Lomonosov a Lavoisier, 18. stol.): Celková hmotnost soustavy (tj. reaktantů i produktů) se při chemické reakci nemění.¹⁹

Uzavřeme-li list papíru do dokonale utěsněné nádoby umístěné na váze a zapálíme jej, neměl by se údaj o hmotnosti změnit. Dojde sice k reakci látek obsažených v papíru se vzdušným kyslíkem, hmotnost vzniknuvších produktů bude však stejná jako spotřebovaných reaktantů, neboť obsahují stejné prvky ve stejném množství. Celková bilance hmoty se tedy nezmění.

- **Zákon stálých poměrů slučovacíh** (Proust, 1806): Látky reagují vždy ve stejných hmotnostních poměrech.

Při vzniku vody budou vodík s kyslíkem reagovat vždy v hmotnostním poměru zhruba 1:8, ať už je výchozí množství obou plynů jakékoli.

¹ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 14.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 14, 143.

2.3.3 Hmotnost atomů a molekul

Atomy a molekuly jsou útvary nepředstavitelně malé, proto je základní jednotka SI, kilogram, pro vyjadřování jejich hmotnosti nevhodná. Místo toho se hmotnost atomů a molekul vyjadřuje v atomových hmotnostních jednotkách.

Atomová hmotnostní jednotka, $m_{\text{u}} = 1 \text{ u} \doteq 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, je definována jako dvanáctina hmotnosti nuklidu ^{12}C , to znamená, že příslušný nuklid má **relativní atomovou hmotnost**, $A_{\text{r}} = m/m_{\text{u}}$, rovnu přesně 12 –

Některé fyzikálněchemické vztahy se pak zjednoduší. V tomto textu však pro názornost definuji všechny stechiometrické koeficienty s kladným znaménkem.

¹⁹Platí, zanedbáme-li relativistické změny hmotnosti způsobené změnami vazebné energie dle Einsteinova vztahu $E = mc^2$.

z definice. Relativní atomové hmotnosti obvykle nalezneme v periodické tabulce prvků. Vyhledáme-li relativní atomovou hmotnost uhlíku, C, zjistíme, že se od výše zmiňované hodnoty 12 nepatrně liší – to je způsobeno tím, že se přírodní uhlík vyskytuje jako směs izotopů, nikoli jako čistý nuklid. Kromě ^{12}C se v přírodě nachází ještě ^{13}C a ^{14}C , které také přispívají k průměrné hodnotě A_r . Obdobně je tomu také u ostatních prvků. Obecně lze spočítat relativní atomovou hmotnost prvku X váženým průměrem relativních atomových hmotností všech jeho izotopů, iX , přičemž vahou je poměrné početní zastoupení daného nuklidu, x_i , tj.

$$A_r(X) = \sum_i x_i A_r({}^iX)$$

kde suma jde přes nukleonová čísla, i , všech izotopů. V případě uhlíku tedy $i = 12, 13, 14$.²⁰

Chlor se v přírodě vyskytuje ve dvou stabilních izotopech: ^{35}Cl s relativní atomovou hmotností 34,96885 a zastoupením 75,76 % a ^{37}Cl s relativní atomovou hmotností 36,96590 a zastoupením 24,24 %. Pro relativní atomovou hmotnost prvku tedy dostáváme

$$A_r(\text{Cl}) = 0,7576 \cdot 34,96885 + 0,2424 \cdot 36,96590 = 35,45293$$

Relativní molekulová hmotnost, M_r , se definuje jako suma relativních atomových hmotností všech prvků, jimiž je molekula tvořena, přičemž každý prvek musí být pochopitelně započítán tolikrát, kolikrát se v molekule vyskytuje. Platí

$$M_r = \sum_X n(X) A_r(X)$$

kde $n(X)$ je počet atomů X v molekule.

Relativní molekulová hmotnost uhličitanu vápenatého, CaCO_3 , je

$$M_r(\text{CaCO}_3) = A_r(\text{Ca}) + A_r(\text{C}) + 3A_r(\text{O}) = 40,078 + 12,011 + 3 \cdot 15,999 = 100,086$$

²⁰Někteří autoři používají pro takto spočtenou „zdánlivou“ relativní atomovou hmotnost pojem střední relativní atomová hmotnost, aby se zdůraznilo, že se jedná o průměrnou hmotnost skupiny nuklidů a nikoli jednoho skutečného atomu.

❶ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 17–19.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 27–29, 141–142.

2.3.4 Látkové množství

Látkové množství, n , můžeme definovat jako

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M}$$

kde $N_A \doteq 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ je **Avogadrovo číslo**. Jednotkou látkového množství je 1 mol. V jednom molu jakékoli látky je obsaženo stejné množství částic jako ve 12 g ^{12}C , což je právě N_A částic. Pomocí látkového množství definujeme tzv. **molární veličiny** jako veličiny vztažené k jednomu molu, tj. uvažujeme-li veličinu označenou symbolem Y , je příslušná molární veličina definována jako $Y_m = Y/n$.

Pět molů jakékoli látky obsahuje tolik molekul, kolik jich je v 5 · 12 g ^{12}C , což je cca $5 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \doteq 3 \cdot 10^{24}$ částic.

Má-li 5 mol látky objem $V = 100 \text{ ml}$, je její molární objem $V_m = \frac{100 \text{ ml}}{5 \text{ mol}} = 20 \text{ ml mol}^{-1}$

Hmotnost jednoho molu látky udává její **molární hmotnost**, M . Platí tedy

$$n = \frac{m}{M}$$

Molární hmotnost se číselně rovná relativní atomové či molekulové hmotnosti, není ovšem bezrozměrná – má jednotku g mol^{-1} , tj.:

- Molární hmotnost prvku $M = A_r \text{ g mol}^{-1}$
- Molární hmotnost sloučeniny $M = M_r \text{ g mol}^{-1}$

Molární hmotnost uhličitanu vápenatého je $100,086 \text{ g mol}^{-1}$.

2.3.5 Veličiny charakterizující složení směsí

Stručný přehled těch nejpoužívanějších:

- Molární zlomek, $x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$
- Hmotnostní zlomek, $w_i = \frac{m_i}{\sum_j m_j}$
- Objemový zlomek, $\phi_i = \frac{V_i}{\sum_j V_j}$
- Molární koncentrace – molarita, $c_i = \frac{n_i}{V}$, kde V je celkový objem roztoku.²¹
- Molární koncentrace – molalita, $m_i = \frac{n_i}{m_1}$, přičemž indexem 1 se dle konvence označuje rozpouštědlo. Molalita se používá zejména u elektrolytů a v moderních učebnicích nahrazuje molaritu.

Pro molární, hmotnostní i objemový zlomek platí, že součet zlomků všech složek je roven jedné, tedy $\sum_j \xi_j = 1$ pro $\xi = x, w, \phi$.

Smísíme-li 10 g benzenu (1) a 40 g toluenu (2), bude hmotnostní zlomek benzenu $w_1 = \frac{10}{10+40} = 0,2$ a toluenu $w_2 = \frac{40}{10+40} = 0,8$. Snadno ověříme, že platí $w_1 + w_2 = 1$.

Chceme-li spočítat molární zlomky, musíme navíc znát molární hmotnosti obou látek: $M_1 = 78,11 \text{ g mol}^{-1}$ a $M_2 = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$. Z molárních hmotností určíme látková množství, $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{10}{78,11} \text{ mol} = 0,12802 \text{ mol}$, $n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{40}{92,14} \text{ mol} = 0,43412 \text{ mol}$, a z nich molární zlomky: $x_1 = \frac{0,12802}{0,12802+0,43412} = 0,22774$, $x_2 = \frac{0,43412}{0,12802+0,43412} = 0,77226$. Opět platí $x_1 + x_2 = 1$.

K určení objemů pro výpočet objemových zlomků musíme znát hustoty: $\rho_1 = 876,5 \text{ kg m}^{-3}$ a $\rho_2 = 866,9 \text{ kg m}^{-3}$ (hodnoty při 20 °C). Potom $V_1 = \frac{0,01 \text{ kg}}{876,5 \text{ kg m}^{-3}} = 1,1409 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 = 11,409 \text{ ml}$ a $V_2 = \frac{0,04 \text{ kg}}{866,9 \text{ kg m}^{-3}} = 4,6141 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 = 46,141 \text{ ml}$. Výsledné objemové zlomky jsou tedy $\phi_1 = \frac{11,409}{11,409+46,141} = 0,19825$ a $\phi_2 = \frac{46,141}{11,409+46,141} = 0,80175$.

²¹Celkový objem reálných roztoků se obecně nerovná součtu objemů čistých složek. Například směsi alkoholů a vody se vyznačují objemovou kontrakcí, což znamená, že výsledný objem jejich směsi je menší než byl součet objemů složek před smísením.

Zbývá určit molární koncentrace – k tomu musíme znát objem, V , celého roztoku. Budeme předpokládat platnost Amagatova zákona (viz 2.4.4 Směs ideálních plynů), tj. $V = V_1 + V_2 = 57,55 \text{ ml} = 0,05755 \text{ dm}^3$. (Molární koncentrace je zvykem uvádět v mol dm^{-3} .) Počítáme $c_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{0,12802}{0,05755} \text{ mol dm}^{-3} = 2,2245 \text{ mol dm}^{-3}$ a $c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{0,43412}{0,05755} \text{ mol dm}^{-3} = 7,5434 \text{ mol dm}^{-3}$.

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 17–20.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 142.

2.4 Stavové chování

Plyny i kondenzované fáze reagují na změnu vnějších podmínek. Veličiny, jako je teplota, T , tlak, P , objem, V , a látkové množství, n , nemohou nezávisle nabývat libovolných hodnot, ale jsou spolu svázány vztahem, který se nazývá **stavová rovnice**. Stavové rovnice jednotlivých látek se mohou lišit, nicméně existují určité obecné závislosti.

Když necháme nahuštěnou pneumatiku na slunci, vzduch uvnitř se ohřeje a tlak v pneumatice vzroste. Zahřejeme-li vzorek kapaliny za konstantního tlaku, jeho objem zpravidla vzroste.

2.4.1 Stavová rovnice

Obecný tvar stavové rovnice:

$$f(n, P, V, T) = 0$$

Příklady stavových rovnic:

- Ideální plyn

$$PV = nRT$$

kde R je univerzální plynová konstanta a je přibližně rovna $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

- Kubické stavové rovnice

- van der Waalsova rovnice $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$
- Redlichova–Kwongova rovnice $\left(P + \frac{an^2}{\sqrt{T}V(V+nb)}\right)(V - nb) = nRT$
- „Augmented“ (vylepšené) stavové rovnice: BACK, SAFT atd.

☒ Boublík T.: *Chemická termodynamika* (skripta), Karolinum, Praha 2006, str. 1–12.

2.4.2 Ideální plyn

Před formulováním stavové rovnice ideálního plynu byly nezávisle, na základě empirických pozorování, formulovány tři zákony (Boyleův, Charlesův a Gay-Lussacův), které lze z úplné stavové rovnice odvodit, uvažujeme-li látkové množství a jednu z veličin T , P a V konstantní.

- Izoterma (konst. T)

$$PV = \text{konst. (Boyle)}$$

- Izobara (konst. P)

$$\frac{V}{T} = \text{konst. (Charles)}$$

- Izochora (konst. V)

$$\frac{P}{T} = \text{konst. (Gay-Lussac)}$$

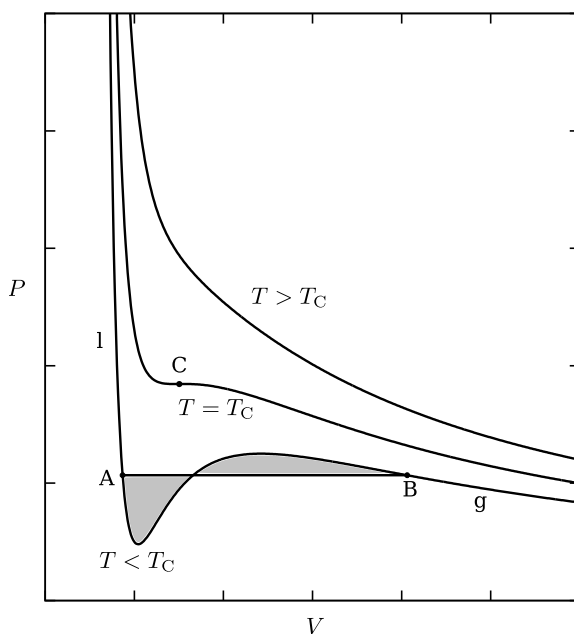
Zdvojnásobíme-li tlak ideálního plynu za konstantní teploty, objem klesne na polovinu (Boyleův zákon). Zahřejeme-li ideální plyn na dvojnásobnou termodynamickou teplotu za konstantního objemu, musí se zdvojnásobit i tlak (Gay-Lussacův zákon).

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 132–135.

2.4.3 Reálný plyn

Stavová rovnice ideálního plynu nerozlišuje mezi jednotlivými látkami – všechny plyny se podle ní chovají stejně. To se neshoduje s realitou, neboť se ukazuje, že čím je plyn hustší a teplota nižší, tím více se projevují rozdíly mezi jednotlivými látkami. Reálné plyny je proto potřeba popisovat složitějšími stavovými rovnicemi. Tyto rovnice, počínaje kubickými, dokáží navíc popsat nejen plyn, ale celou tekutou oblast, tedy i kapalinu. Přechod kapalina–pára²² by se měl na P – V diagramu jevit jako vodorovná čára, protože se při něm nemění tlak, nicméně stavové rovnice tuto oblast z matematických důvodů zobrazují „vlnkou“.

Izotermy tlaku jako funkce objemu spočítané ze stavových rovnic reálných plynů mají následující vlastnosti (viz též Obr. 1):



Obrázek 1: Izotermy z van der Waalsovy rovnice. Na podkritické izotermě je označena větev kapaliny, l, a větev plynu, g. Vodorovná spojnice mezi body A a B vyznačuje skutečný průběh skupenské změny. C je kritický bod.

²²Viz 5.2.2 Rovnováha kapalina–pára.

- Izotermy pro vysoké, tzv. nadkritické, teploty jsou monotónní, existuje na nich pouze jedna fáze v celém rozsahu objemů.
- Na izotermě odpovídající **kritické teplotě**, T_C , se nachází **kritický bod**, kde $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ a $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$. Matematicky je první vztah podmínkou stacionárního bodu, druhý inflexního.
- Podkritické izotermy, tj. při $T < T_C$, mají lokální minimum a maximum („vlnku“).
- Při rostoucí teplotě a objemu se tlak blíží tlaku ideálního plynu.

Oxid uhličitý má kritickou teplotu 31,1 °C. Nad touto teplotou jej nelze změnou tlaku zkapalnit.

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 140–144.

2.4.4 Směs ideálních plynů

Protože se molekuly ideálního plynu neovlivňují, platí pro něj následující zákony:

- Daltonův zákon – aditivita tlaků (za konstantního objemu a teploty)

$$P = \sum_i P_i$$

kde P_i je tzv. **parciální tlak**, který by vykazoval plyn i , kdyby byl v daném objemu sám. Pro směs ideálních plynů platí $P_i = y_i P$ (u plyných směsí je zvykem používat pro molární zlomek symbol y_i místo obvyklého x_i).

- Amagatův zákon – aditivita objemů (za konstantního tlaku a teploty)

$$V = \sum_i V_i$$

kde V_i je objem čistého plynu i za tlaku a teploty směsi.

Tato pravidla lze v omezené míře, pouze pro účely odhadu, aplikovat i na plyny reálné. Amagatův zákon se dá dokonce použít i pro některé kapalné směsi.

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 136.

2.4.5 Standardní podmínky

Pro větší porovnatelnost tabelovaných termodynamických dat byly zavedeny standardní podmínky pro teplotu a tlak:

$$T^\circ = 273,15 \text{ K}$$

$$P^\circ = 1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa}$$

Dříve $P^\circ = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$ (tzv. normální tlak)

Ideální plyn má za standardních podmínek objem $\sim 22,7 \text{ dm}^3$, za normálních podmínek $\sim 22,4 \text{ dm}^3$.

Často se hovoří o laboratorních podmínkách, což nejčastěji znamená 298,15 K a 1 bar nebo 1 atm.

2.5 Kontrolní otázky

1. Z jakých částic se skládá atom? Jak se vyvíjely představy o jeho struktuře?
2. Co je to protonové a nukleonové číslo? Uveďte příklady izotopů.
3. Co je to prvek a sloučenina?
4. Co jsou to ionty? Uveďte příklady aniontů a kationtů.
5. Co je to atomový orbital? Uveďte příklady.
6. Jaké elektrony označujeme jako valenční? Uveďte příklady.
7. Popište kovalentní nepolární, kovalentní polární a iontovou vazbu. Jak u konkrétního páru atomů určíme, o jakou vazbu se jedná?
8. Uveďte příklady jednoduchých, dvojných, trojných a delokalizovaných vazeb.
9. Jak se liší mezimolekulární interakce od chemických vazeb?
10. V jakých sloučeninách nalezneme vodíkové můstky?
11. Definujte ideální plyn.
12. Jaká rozlišujeme skupenství?
13. Co je to fáze? Jak se liší heterogenní a homogenní systém? Uveďte příklady.

14. Co je to směs, roztok a koloid?
15. Co je to elektrolyt a jeho disociační stupeň? Co je silný a slabý elektrolyt?
16. Charakterizujte Arrheniovu, Brønstedovu a Lewisovu teorii kyselin a zásad. Ilustrujte je na konkrétních příkladech.
17. Co zůstává zachováno při chemických reakcích?
18. Jak je definována atomová hmotnostní jednotka?
19. Co je to látkové množství, molární a hmotnostní zlomek, molární koncentrace?
20. Co je to stavová rovnice? Jaké proměnné v ní vystupují?
21. Jak se chová ideální plyn při izotermickém, izobarickém a izochorickém ději? Co praví Daltonův a Amagatův zákon?
22. Jaký tvar mají izotermy van der Waalsovy rovnice. Co je to kritický bod?

2.6 Úlohy

Pozn.: Relativní atomové hmotnosti prvků si vyhledejte v tabulkách.

1. Kolik gramů železa lze získat ze 60 g magnetitu (Fe_3O_4)? Kolik sideritu (FeCO_3) by bylo potřeba na stejné množství železa?
[43,415 g; 90,068 g]
2. Alkoholický nápoj obsahuje 25 g H_2O a 10 g ethanolu, tj. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Jaký je hmotnostní a molární zlomek ethanolu ve směsi? Jaký je hmotnostní zlomek kyslíku ve směsi?
[0,28571; 0,13526; 0,73359]
3. Určete tlak 1,2 mol dusíku v nádobě o objemu 1 dm^3 z van der Waalsovy rovnice ($a = 0,1408 \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ Pa}$, $b = 3,913 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) při teplotě $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Porovnejte výsledek s tlakem ideálního plynu za stejných podmínek.
[4,2269 MPa; ideální: 4,2217 MPa]

4. Na dně jezera v hloubce 12 m se uvolnila bublina ideálního plynu o průměru 2 cm. Jaký bude mít bublina průměr, až se dostane k hladině? Zanedbejte povrchové napětí a teplotní rozdíly. Tlak na hladině je normální atmosferický, hustota vody je 1000 kg m^{-3} .

Pozn.: Jistě si z fyziky pamatujete vzorec pro hydrostatický tlak: $P_h = h\rho g$, kde h je hloubka a $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$ je gravitační zrychlení. Na co byste však mohli zapomenout, je přičíst k hydrostatickému tlaku též tlak atmosferický, abyste dostali celkový tlak který na bublinu pod hladinou působí.

[2,586 cm]

5. V uzavřené nádobě se nachází 12 g grafitického uhlíku. Nádoba má objem 50 dm^3 a je vyplněna kyslíkem pod normálním atmosferickým tlakem za teploty $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Předpokládejme, že veškerý uhlík shoří a nádobu poté zchladíme opět na $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Jaký bude tlak v nádobě? Jaké bude složení plynu v nádobě, molární i hmotnostní zlomky a parciální tlaky složek? Předpokládejte ideální chování plynů a zanedbejte objem tuhého uhlíku.

[$P = 101325 \text{ Pa}$; $\text{O}_2 + \text{CO}_2$; $y_{\text{CO}_2} = 0,48884$; $w_{\text{CO}_2} = 0,56809$; $P_{\text{CO}_2} = 49532 \text{ Pa}$]

3 Základy termodynamiky

Termodynamika je disciplína studující přeměny energie formou práce a tepla. Termodynamika zkoumá vztah energie k makroskopickým měřitelným veličinám, jako jsou teplota, tlak a objem.

Termodynamiku lze rozdělit podle nahlížení na strukturu látky:

- **Fenomenologická termodynamika** (také klasická) děje pouze popisuje a ignoruje při tom strukturu látky.
- **Statistická termodynamika** vysvětluje termodynamické zákonitosti na základě úvah o mikroskopické struktuře látky.

Nebo podle rychlosti studovaných dějů:

- **Rovnovážná termodynamika** se zabývá systémy v rovnováze nebo ději probíhajícími nekonečně pomalu.
- **Nerovnovážná termodynamika** studuje děje probíhající nenulovou rychlostí.

3.1 Systém a okolí

Systém (soustava) může být jakákoli část vesmíru, kterou studujeme, zatímco okolí je všechno ostatní.

$$\boxed{\text{vesmír} = \text{systém} \cup \text{okolí}}$$

Systém může být

- **izolovaný** – nedochází k výměně energie ani látky s okolím ($W = 0$, $Q = 0$, $\Delta N = 0$, symboly budou vysvětleny později)
- **adiabaticky (tepelně) izolovaný** – nedochází k výměně tepla a látky ($Q = 0$, $\Delta N = 0$)
- **uzavřený** – nedochází k výměně látky ($\Delta N = 0$)
- **otevřený** – vše je dovoleno

3.2 Stavové veličiny

Změna stavové veličiny mezi dvěma stavy nezávisí na cestě, jakou se systém z jednoho stavu do druhého dostal.

Při výstupu na Sněžku mohou měřit ušlou vzdálenost, ale také rozdíl nadmořských výšek na začátku a na konci výstupu. Vzdálenost, kterou jsem urazil, bude záviset na tom, jakou zvolím cestu, rozdíl nadmořských výšek však nikoli. Mohu se dokonce několikrát vrátit zpět a vydat se jinou cestou, čímž uražená vzdálenost značně vzroste, ale celkový rozdíl nadmořských výšek tím nebude dotčen – bude záviset pouze na stavech, v jakých jsem byl na začátku a na konci.

Stavová veličina se dá vyjádřit jako funkce jiných stavových veličin. Změna stavové veličiny při kruhovém ději je nulová:

$$\oint dY = 0$$

Když se z vrcholu Sněžky vrátím zpět na začátek cesty, tj. do výchozího stavu, celkový rozdíl nadmořských výšek bude nulový, narozdíl od ušlé vzdálenosti (a spotřebované energie).

Příklady stavových a nestavových veličin:

- Stavové veličiny
 - **extenzivní**, které závisí na velikosti systému: n, V, m, \dots
 - **intenzivní**, které na velikosti systému nezávisí: T, P, V_m, \dots
- Nestavové (dějové) veličiny: teplo, Q , práce, W, \dots

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 188–190.

Polák R., Zahradník R.: *Obecná chemie – stručný úvod*, Academia, Praha 2000, str. 122–123.

Termodynamika stojí na třech pilířích: termodynamických zákonech,²³ které budou popsány dále. Někdy se ještě hovoří o „nultém“ zákonu, popsaném hned v následující sekci, který se může zdát pro svou triviálnost zbytečný, nicméně k axiomatice klasické termodynamiky patří.

3.3 „Nultý“ zákon termodynamiky

Jestliže je těleso A v tepelné rovnováze s tělesem B i tělesem C, pak jsou tělesa B a C také ve vzájemné tepelné rovnováze.

☒ Boublík T.: *Chemická termodynamika* (skripta), Karolinum, Praha 2006, str. 24.

3.4 První zákon termodynamiky

$$\Delta U = Q + W$$

a v diferenciálním tvaru

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

První zákon zavádí extenzivní stavovou veličinu U , která se nazývá **vnitřní energie** a je rovna celkové energii termodynamického systému až na „vnější“ energii, kterou má soustava jako celek, tj. zejména potenciální energie v gravitačním poli a kinetická energie spojená s pohybem těžiště celé soustavy popř. s její rotací. Vnitřní energie tedy obsahuje kinetickou energii pohybu

²³Nepoužívám, ani nedoporučuji používat, často uváděný pojem termodynamické věty místo zákony. Věty bývají totiž zpravidla tvrzení, která se dokazují – naproti tomu termodynamické zákony jsou svou povahou postuláty, či také axiomy, tj. základní principy dané disciplíny, které se samy nedokazují, ale naopak se z nich různá tvrzení vyvozují nebo s jejich pomocí dokazují.

molekul, energii mezimolekulárních sil a chemických vazeb, energii elektronových stavů a konečně jadernou energii ukrytou v interakcích nukleonů.

Vnitřní energie se může měnit prostřednictvím tepla nebo práce.

- **Práce**, W , je energie vyměněná uspořádaným makroskopickým pohybem, jako je např. stlačování plynu pístem nebo elektrický proud.
- **Teplo**, Q , je energie vyměněná jinak než formou práce a je spojeno pouze s mikroskopickým neuspořádaným pohybem částic.

První termodynamický zákon je v podstatě zákon zachování energie. Vylučuje konstrukci **perpetua mobile prvního druhu**, což je stroj, který by konal práci z ničeho, tj. nespotřeboval by přitom energii v jakékoli formě. energii nelze zničit ani vytvořit, můžeme ji pouze transformovat do jiné podoby.

- Třením se mění mechanická energie tělesa na teplo.
- V rychlovarné konvici se elektrická práce transformuje rovněž na teplo.
- Detonující trhavina uvolní spoustu tepelné i mechanické energie (prostřednictvím expandujících plynů) na úkor snížení vnitřní energie nestabilní látky.
- Při nabíjení akumulátoru je elektrická práce převedena na latentní, „chemickou“ energii, přičemž později může být opačný proces využit k transformaci této uschované energie zpět na elektrickou práci.
- Při fotosyntetickém procesu vyrábějí rostliny za pomoci slunečního záření z vody a oxidu uhličitého energeticky bohaté sloučeniny (sacharidy) a kyslík, a tak v podstatě transformují solární energii na energii chemickou. Tato energie je využívána živočichy, včetně člověka, neboť rostlinné metabolity konzumujeme a při buněčném dýchání je za účasti kyslíku „spalujeme“, čímž získáváme sluneční energii zpět ve formě tepla a mechanické práce.

Je nutno poznamenat, že výše uvedený tvar prvního zákona platí, pokud je dodržena tzv. znaménková konvence: Energie, která vstupuje z okolí do systému má kladné znaménko, zatímco energie, která systém opouští má znaménko záporné. To například znamená, že když bude soustava práci konat, jako např. plyn expandující proti vnějšímu tlaku, bude $W < 0$, kdežto

když bude na soustavě konat práci okolí, např. bude-li soustavu komprimovat, bude $W > 0$.

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 190–191.

3.4.1 Objemová práce

V termodynamice nejčastější typ práce je práce objemová.

Za konstantního tlaku platí:

$$\Delta W_{\text{obj}} = -P\Delta V$$

Obecně platí diferenciální tvar:

$$dW_{\text{obj}} = -PdV$$

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 192–193.

3.4.2 Entalpie

Stavová veličina entalpie, H , je definována rovnicí

$$\boxed{H = U + PV}$$

Používá se k vyjádření tepelného zabarvení chemických reakcí (viz 4 Termochemie), neboť se rovná teplu izobarického děje:

$$\Delta H = Q \quad [P]$$

3.4.3 Tepelné kapacity

Středoškolská definice tepelné kapacity praví, že je to teplo, které je potřeba k tomu, aby se dané těleso ohřálo o 1 K. Pokud tuto změnu sledujeme za konstantního tlaku, jedná se o izobarickou tepelnou kapacitu, za konstantního objemu zase jde o kapacitu izochorickou. Přesné termodynamické definice zmíněných tepelných kapacit jsou následující

- Izochorická

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

- Izobarická

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Tepelné kapacity jsou rovněž stavovými veličinami.
Pro ideální plyn platí vztah

$$C_P - C_V = nR$$

☛ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 194–195.

3.5 Druhý zákon termodynamiky

Existuje více formulací, uvedu zde tři:

- Jsou-li dvě tělesa o rozdílných teplotách přivedena do kontaktu, nemůže teplo samovolně přecházet z chladnějšího tělesa na teplejší.
- Nelze zkonstruovat cyklicky pracující tepelný stroj, tzv. perpetuum mobile druhého druhu, který by pouze odebíral nějakému tělesu teplo a konal stejně velkou práci.
- Entropie izolovaného systému v čase neklesá.

$$\boxed{\Delta S \geq 0}$$

Poslední formulace obsahuje zatím nezavedenou stavovou veličinu entropii, S , kterou si lépe popíšeme později. Můžete si ji zatím představit jako míru mikroskopické neuspořádanosti systému. Podle druhého zákona tedy musí neuspořádanost izolovaných systémů vzrůstat. Vzhledem k tomu, že celý vesmír je také izolovaným systémem, směřuje i on k větší neuspořádanosti.²⁴

☛ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 202.

²⁴ Existuje hypotéza, že tato tendence vyústí v tzv. „tepelnou smrt“ vesmíru – za tohoto stavu by už nebylo možno využít jakoukoli energii ke konání práce; neexistoval by (makroskopický) pohyb, tedy ani život.

3.5.1 Tepelné stroje

Tepelný stroj je zařízení, které, v souladu s termodynamickými zákony, provádí změny vnitřní energie těles prostřednictvím přenosu práce a tepla. Prakticky využitelné tepelné stroje většinou pracují cyklicky a jsou dvojího typu:

- **Tepelné motory** přeměňují teplo na práci. Typickým příkladem je parní stroj, kde kotel dodává teplo k přeměně vody na páru a ta potom koná mechanickou práci tlakem na píst, který roztáčí převody. Spalovací motory používané v automobilech jsou rovněž tepelnými motory.
- **Chladicí stroje a tepelná čerpadla** spotřebovávají práci na tok tepla ze studenějšího tělesa na teplejší – v tomto směru by, v důsledku druhého zákona, teplo samovolně neproudilo. Typickým příkladem je chladnička, jejíž vnitřek je pomocí elektrického motoru udržován na nižší teplotě, než je okolí. Když odpojíme chladničku přívod energie, tj. přestaneme do soustavy dodávat práci, teploty se za nějaký čas vyrovnají. Zajímavou aplikací stejného principu, na jakém funguje chladnička, je tepelné čerpadlo, které umožňuje úsporné vytápění domů teplem „odčerpaným“ z podzemního vrtu (ten je zde „chlazenou“ částí).

Účinnost tepelného stroje²⁵

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

Carnotův cyklus, což je cyklický děj skládající se z izotermické expanze, adiabatické expanze, izotermické komprese a adiabatické komprese, má účinnost

$$\eta_C = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Žádný tepelný stroj nemůže mít větší účinnost než η_C .

Jestliže nějaký tepelný stroj pracuje mezi tepelnými zásobníky o teplotách 540 °C a 46 °C, tj. 813,15 K a 319,15 K, nemůže mít vyšší účinnost než $\eta_C = \frac{813,15 - 319,15}{813,15} \doteq 0,61$ tj. 61 %. Z každého joulu odebraného teplejšímu zásobníku může být na práci využito maximálně 0,61 J, zbytek musí ve formě tepla odejít do studenějšího zásobníku.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 202–203.

²⁵Uvedená definice má smysl spíše pro tepelné motory. Pro chladicí stroje a tepelná čerpadla má větší vypovídací hodnotu účinnost definovaná jako získané teplo dělené dodanou prací.

3.5.2 Vratné a nevratné děje

Všechny reálné děje jsou nevratné (irreverzibilní), některé však probíhají tak pomalu, že mohou být aproximovány dějem vratným (reverzibilním).

Při vratném ději je systém neustále v rovnováze. Seběmenší změnou podmínek je možno směr průběhu děje obrátit. Fázové přechody jdou provést prakticky vratně. Změna entropie je při vratném ději v izolované soustavě nulová.

Nevratný děj nemůže za daných podmínek probíhat opačně. Obrácení běhu děje je možno dosáhnout až výraznou změnou podmínek. Změna entropie je při nevratném ději v izolované soustavě kladná. Opačné děje nejsou uskutečnitelné, entropie by při nich musela klesat a to je v rozporu s druhým zákonem.

Příklady silně nevratných dějů: míšení plynů nebo kapalin, expanze do vakua, mrznutí podchlazené vody, komprese plynu při skokové změně tlaku.

3.5.3 Entropie

Entropie je přesně definována pomocí svého diferenciálu jako

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

kde Q_{rev} je teplo vratně provedeného děje.

Pro entropii platí Clausiova nerovnost:

$$\frac{dQ}{T} \leq dS$$

☐ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 203–206.

3.5.4 Gibbsova energie

Gibbsova energie, G , se definuje jako

$$G = H - TS$$

Za konstantního P a T platí²⁶

$$\boxed{\Delta G \leq 0}$$

²⁶Za předpokladu, že se nekoná jiná než objemová práce.

V rovnováze za konst. P a T má G minimum, $dG = 0$. Protože při chemických experimentech zpravidla máme konstantní teplotu i tlak, je Gibbsova energie velmi vhodná k popisu chemických dějů. Znaménko změny Gibbsovy energie nám určuje směr chemických reakcí. Reakce probíhající za konst. T a P probíhají ve směru snižující se Gibbsovy energie – tak dlouho, dokud tato energie nedosáhne minima. Trochu to připomíná snahu těles v gravitačním poli zaujmout polohu s co nejmenší potenciální energií.

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 207–210.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 185.

3.6 Třetí zákon termodynamiky

Uvedu dvě možné formulace:

- Entropie ideálního krystalu²⁷ je při absolutní nule nulová, tj.

$$S(T = 0) = 0$$

- Absolutní nuly nelze dosáhnout v konečném počtu kroků.

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 210.

3.7 Kontrolní otázky

1. Co znamenají pojmy systém, okolí a stavová veličina?
2. Jaký je rozdíl mezi extenzivními a intenzivními veličinami?
3. Co praví 0.–3. termodynamický zákon?
4. Co je vnitřní energie, teplo a práce? Jaké znáte typy práce?
5. Jaký je rozdíl mezi vratným a nevratným dějem? Uveďte příklady obou kategorií.
6. Co je entalpie a Gibbsova energie? Proč jsou H a G důležité v chemii?

²⁷Ideální krystal je dokonale pravidelný, neobsahuje žádné poruchy

7. Jak jsou definovány tepelné kapacity, jak se měří a k čemu se používají?
Co platí pro tepelné kapacity ideálního plynu?
8. Co je to entropie?
9. Jaká je účinnost Carnotova cyklu? Jaký význam má Carnotův cyklus pro praxi?

3.8 Úlohy

1. Za konstantního tlaku 1,25 atm jsme zahřáli 2 mol CO_2 z 250 K na 277 K. Považujte molární izobarickou tepelnou kapacitu za nezávislou na teplotě a rovnou $37,11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Předpokládejte ideální plyn. Vypočítejte teplo přijaté od okolí, práci *vykonanou* plynem, změnu entalpie a změnu vnitřní energie při tomto ději.
[2004 J, 449 J, 2004 J a 1555 J]
2. Jaká je maximální účinnost tepelného stroje pracujícího mezi tepelnými zásobníky o teplotách 100°C a 0°C . Kolik tepla takový stroj minimálně odevzdá chladnějšímu zásobníku, přijme-li od teplejšího teplo 500 kJ.
[26,8 %, 366 kJ]

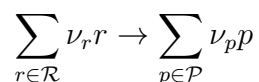
4 Termochemie

Úkolem **termochemie** je zkoumat tzv. tepelné zabarvení reakcí, přesněji řečeno znaménko a velikost reakční entalpie, která odpovídá teplu spotřebovanému izobaricky provedenou reakcí.

4.1 Standardní změny entalpie

4.1.1 Standardní reakční entalpie

Pro reakci



je standardní reakční entalpie definována jako

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_p \nu_p (H_m^\ominus)_p - \sum_r \nu_r (H_m^\ominus)_r$$

kde $(H_m^\ominus)_i$ je entalpie jednoho molu čisté látky i za dané teploty a standardního tlaku. Látka by měla být vždy určena včetně údaje o skupenství,

případně modifikaci, protože tyto údaje mají vliv na hodnotu standardní entalpie. Např. mezi standardní entalpií kapalně vody, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, a vodní páry, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, je při 25 °C rozdíl cca 41 kJ mol⁻¹.

Standardní reakční entalpie pro reakci $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$ je dána vztahem

$$\Delta_{\text{r}}H^{\ominus} = 2(H_{\text{m}}^{\ominus})_{\text{NH}_3(\text{g})} - 3(H_{\text{m}}^{\ominus})_{\text{H}_2(\text{g})} - (H_{\text{m}}^{\ominus})_{\text{N}_2(\text{g})}$$

Podle znaménka $\Delta_{\text{r}}H^{\ominus}$ dělíme reakce na

- **Exotermické**, pro které má reakční entalpie záporné znaménko, tj. $\Delta_{\text{r}}H^{\ominus} < 0$. Tyto reakce teplo uvolňují.
- **Endotermické**, pro které má reakční entalpie znaménko kladné, tj. $\Delta_{\text{r}}H^{\ominus} > 0$. Tyto reakce teplo spotřebovávají.

Názorným příkladem exotermické reakce je hoření, což je v podstatě prudká oxidace, při které dochází k uvolnění značného množství tepla. Endotermická reakce je například pálení vápna: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$.

4.1.2 Tabelované změny standardních entalpií

- Standardní slučovací entalpie, $\Delta_{\text{f}}H^{\ominus}$
 - slučování 1 mol sloučeniny z prvků v nejstálejších formách
 - standardní slučovací entalpie prvků jsou nulové
- Standardní spalná entalpie, $\Delta_{\text{c}}H^{\ominus}$
 - spálení 1 mol sloučeniny na nejstálější oxidy
 - standardní spalné entalpie stálých oxidů jsou nulové

Reakce pro slučování plynného methanu z prvků při 25 °C se zapíše rovnicí $C(s) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$. Standardní slučovací entalpie je tedy

$$\Delta_f H^\circ = (H_m^\circ)_{CH_4(g)} - (H_m^\circ)_{C(s)} - 2(H_m^\circ)_{H_2(g)}$$

Spalná reakce při stejné teplotě je $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$; tomu odpovídá spalná entalpie

$$\Delta_c H^\circ = (H_m^\circ)_{CO_2(g)} + 2(H_m^\circ)_{H_2O(l)} - (H_m^\circ)_{CH_4(g)} - 2(H_m^\circ)_{O_2(g)}$$

4.2 Termochemické zákony

4.2.1 Laplaceův–Lavoisierův zákon

Standardní reakční entalpie protisměrných reakcí se liší pouze znaménkem.

$$(\Delta_r H^\circ)_1 = -(\Delta_r H^\circ)_{-1}$$

Tento zákon lze odvodit z pouhého faktu, že je entalpie stavová veličina. Necháme-li totiž zreagovat reaktanty na produkty a potom s produkty provedeme reakci opačnou, abychom znovu získali původní reaktanty, dostaneme se do výchozího stavu a tudíž musí být celková změna entalpie tohoto děje nulová. Entalpie při cestě „zpět“ musí tedy přesně vyrušit entalpii při cestě „tam“, a proto musí mít přesně opačnou hodnotu.

Reakce $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$ je při 25 °C doprovázena standardní změnou entalpie $-241,8$ kJ. Reakce opačná tj. $H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ má standardní reakční entalpii $+241,8$ kJ.

4.2.2 Hessův zákon

Stavovost entalpie můžeme využít i „poskládání“ její reakční změny ze známých změn při dílčích reakcích. Protože změna entalpie nezávisí na cestě, můžeme pro danou reakci uvažovat jakékoli dílčí kroky a máme zaručeno, že všechna schemata, která povedou ke kýženým produktům, budou odpovídat stejné celkové změně entalpie.

Matematicky můžeme Hessův zákon formulovat například takto:

Nechť je reakce R_Σ lineární kombinací reakcí $R_1..R_k$, tj.,

$$R_\Sigma = \sum_i r_i R_i$$

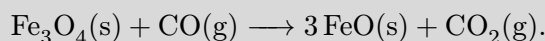
Potom pro standardní reakční entalpii platí

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_i r_i (\Delta_r H^\ominus)_i$$

Hessův zákon můžeme využít k určení standardní reakční entalpie z tabulovaných slučovací entalpií produktů a reaktantů, neboť každou reakci lze provést také jako rozklad reaktantů na prvky (proces opačný ke slučování) a následně tyto prvky sloučit na produkty.

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_p \nu_p (\Delta_f H^\ominus)_p - \sum_r \nu_r (\Delta_f H^\ominus)_r$$

Chceme zjistit standardní reakční entalpii reakce



Z tabulek si zjistíme standardní slučovací entalpie jednotlivých sloučenin (zleva doprava): $-1118,4$; $-110,53$; $-272,05$ a $-393,51$ kJ mol^{-1} . Výslednou změnu entalpie spočteme jako

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= [3 \cdot (-272,05) + (-393,51) - (-1118,4) - (-110,53)] \text{ kJ mol}^{-1} = \\ &= 19,27 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Vidíme, že se jedná o reakci endotermickou.

❶ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 196–201.

Polák R., Zahradník R.: *Obecná chemie – stručný úvod*, Academia, Praha 2000, str. 128–131.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 179–184.

Boublík T.: *Chemická termodynamika* (skripta), Karolinum, Praha 2006, str. 29–31.

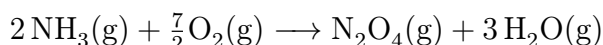
4.3 Kontrolní otázky

1. Proč se chemici zajímají o změnu entalpie při chemických reakcích?
2. Co je to standardní reakční, slučovací a spalná entalpie?
3. Jaké reakce rozeznáváme podle znaménka reakční entalpie?

4. Co praví Hessův zákon? Jak ho lze obecně využít? Jak ho lze využít k výpočtu standardní reakční entalpie, známe-li standardní slučovací entalpie reaktantů i produktů?

4.4 Úlohy

1. Vypočítejte teplo, které se uvolní spálením plynné směsi obsahující 8,924 mol butanu a 17,848 mol vodíku. Hoření probíhá za standardního tlaku ($P^\circ = 10^5$ Pa), výchozí látky i spaliny jsou v plynném stavu a mají teplotu 25 °C. Standardní slučovací entalpie látek při 298,15 K jsou (v kJ mol⁻¹): butan -125,77; voda(g) -241,81; oxid uhličitý -393,51. [-28,02 MJ]
2. Oxidace amoniaku probíhá dle rovnice:



Standardní slučovací entalpie v kJ mol⁻¹ při 298,15 K jsou: N₂O₄(g) 9,16, H₂O(g) -241,82 a NH₃(g) -46,11. Vypočítejte standardní reakční entalpii oxidace amoniaku při teplotě 298,15 K. [-624,08 kJ mol⁻¹]

5 Fázové a chemické rovnováhy

5.1 Chemický potenciál a aktivita

Chemický potenciál je zjednodušeně řečeno změna Gibbsovy energie, jakou by způsobilo přidání jednoho molu sledované sloučeniny do systému, pokud by zůstaly všechny intenzivní veličiny beze změny. Je-li systém tvořen pouze čistou látkou i , pak je její chemický potenciál, μ_i roven molární Gibbsově energii systému:

$$\mu = G_{\text{m}} = \frac{G}{n}$$

Obecná definice, platná i pro směs, je

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Pro Gibbsovu energii platí tzv. Eulerův vztah:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Čím vyšší je chemický potenciál složky v dané fázi, tím větší bude mít toto individuuum snahu z fáze uniknout.

S chemickým potenciálem souvisí v chemii často používaná intenzivní veličina aktivita, a_i , která je definována rovnicí

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

Aktivita závisí na volbě standardního stavu, neboť tato volba ovlivňuje hodnotu standardního chemického potenciálu μ_i^\ominus .

Pro směs ideálních plynů platí $a_i = P_i/P^\ominus$, pro složky kapalných roztoků můžeme použít přibližný vztah $a_i \approx x_i$, případně $a_i \approx [i]$,²⁸ kde $[i]$ je takzvaná relativní koncentrace látky i – bezrozměrná veličina číselně se rovnající molární koncentraci v mol dm^{-3} .

☛ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 211–212.

5.2 Fázová rovnováha

5.2.1 Podmínky fázové rovnováhy

Fázová rovnováha nastává, když v heterogenním systému ustane transport tepla a hmoty. Kromě toho, že je takový systém v rovnováze tepelné (má všude stejnou teplotu) a mechanické (vyrovnaají se tlaky), musí splňovat také podmínku, aby každá složka měla ve všech fázích stejný chemický potenciál.²⁹ Pro systém o k složkách a f fázích se dají kritéria fázové rovnováhy matematicky vyjádřit takto

$$\begin{aligned} T^{\text{I}} &= T^{\text{II}} = \dots = T^f \\ P^{\text{I}} &= P^{\text{II}} = \dots = P^f \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{\text{I}} &= \mu_1^{\text{II}} = \dots = \mu_1^f \\ \mu_2^{\text{I}} &= \mu_2^{\text{II}} = \dots = \mu_2^f \\ \vdots & & \vdots \\ \mu_k^{\text{I}} &= \mu_k^{\text{II}} = \dots = \mu_k^f \end{aligned}$$

kde římské číslice označují fáze a arabské složky (komponenty).

☛ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 211–213.

²⁸Druhý vztah se často používá pro složky přítomné ve velkém zředění, hlavně pro elektrolyty ve vodě.

²⁹Tato podmínka se dá odvodit z již dříve uvedeného faktu, že Gibbsova energie dosahuje při rovnováze za dané teploty a tlaku minima.

5.2.2 Rovnováha kapalina–pára

Vzpomeňme si na izotermy v P – V diagramu reálného plynu na Obr. 1. Při teplotě vyšší, než je tzv. kritická, byly křivky monotonní. Při kritické teplotě se objevil stacionární bod a pod kritickou teplotou se na izotermách spočtených ze stavových rovnic objevila „vlnka“, která rozdělila křivku na dvě větve: kapalnou a plynnou. Tyto dvě větve jsou ve skutečnosti propojeny vodorovnou úsečkou, která odpovídá fázovému přechodu mezi kapalnou a plynnou fází (podle směru buď var, nebo zkapalňování). K nalezení polohy vodorovné spojnice pomocí křivek získaných ze stavové rovnice se využívá tzv. Maxwellova konstrukce, která je geometrickým vyjádřením kritéria fázové rovnováhy. Maxwellova konstrukce spočívá k nalezení takové vodorovné přímkou, která rozdělí vlnku na „dolíček“ a „kopeček“ o stejných plochách (tyto plochy jsou na Obr. 1 vyplněny šedou barvou).

Nalezený tlak, při kterém za dané teploty probíhá fázový přechod, se nazývá **tlak nasycených par**, nebo také **tenze par**, a budeme jej značit P° . Kdybychom chtěli tento tlak experimentálně změřit, mohli bychom to udělat například pomocí nádoby s pístem, kterou bychom zcela naplnili zkoumanou kapalinou. Následně bychom pohybem pístu zvětšili vnitřní objem nádoby tak, aby se nad kapalinou vytvořila vrstva vakua – ta by se okamžitě zaplnila parami zkoumané kapaliny. Vzniklá plynná fáze by se po nějaké době parami látky zcela nasýtila, tj. nebyla by již schopna další látku přijímat. Vznikla by tzv. nasycená pára. Tlak, který se v takto připravené soustavě ustálí je tady hledaným tlakem nasycených par. Kdybychom opakovali experiment za různých teplot a vynášeli naměřené hodnoty tlaku nasycených par do grafu, získali bychom tzv. tenzní křivku.

Pro tenzní křivky různých látek existují více či méně přesná matematická vyjádření, např. proslulá empirická rovnice Antoineova:

$$\log P^\circ/\text{kPa} = A - \frac{B}{C + t/^\circ\text{C}}$$

Tabelované konstanty A , B a C jsou charakteristické pro danou sloučeninu a nastavují se tak, aby se příslušná vypočtená křivka co nejméně odchylovala od naměřených dat. Kromě empirických rovnic existují i rovnice odvozené teoreticky, např. tento zjednodušený tvar rovnice Clausiovy–Clapeyronovy:

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

vyjadřující vztah mezi tenzemi par P_1° a P_2° určených za teplot T_1 resp. T_2 . Veličina $\Delta_{\text{vap}}H$ se nazývá výparná entalpie a vyjadřuje, kolik tepla je potřeba

dodat jednomu molu zkoumané látky, aby přešel z kapalného do plynného skupenství.

Výše uvedené rovnice můžeme využít nejen k určení neznámé tenze par při známé teplotě, ale též k nalezení teploty, kdy má zkoumaná kapalina danou tenzi par. Nalezneme-li totiž takovou teplotu, při které je tenze par rovna okolnímu tlaku, pak jsme našli **bod varu** při tomto tlaku. Bod varu za normálního atmosferického tlaku, tj. 101325 Pa, se nazývá normální bod varu.

Výparná entalpie vody je přibližně 41 kJ mol^{-1} . Víme, že voda má při teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$, tj. $373,15 \text{ K}$, tenzi par 101325 Pa , neboť se při této teplotě za normálního tlaku vaří. Abychom určili tenzi par při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$, tj. $298,15 \text{ K}$, upravíme Clausiovu–Clapeyronovu rovnici do tvaru

$$P_2^\circ = P_1^\circ \cdot \exp \left[-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

Po dosazení:

$$\begin{aligned} P_2^\circ &= 101325 \text{ Pa} \cdot \exp \left[-\frac{41000}{8,314} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{373,15} \right) \right] = \\ &= 3647 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Chceme-li dále zjistit, při jaké teplotě se bude vařit voda pod tlakem 50 kPa (třeba ve vysokých horách), vyjádříme z Clausiovu–Clapeyronovy rovnice teplotu takto:

$$T_2 = \left[-\frac{R}{\Delta_{\text{vap}}H} \ln \frac{P_2^\circ}{P_1^\circ} + \frac{1}{T_1} \right]^{-1}$$

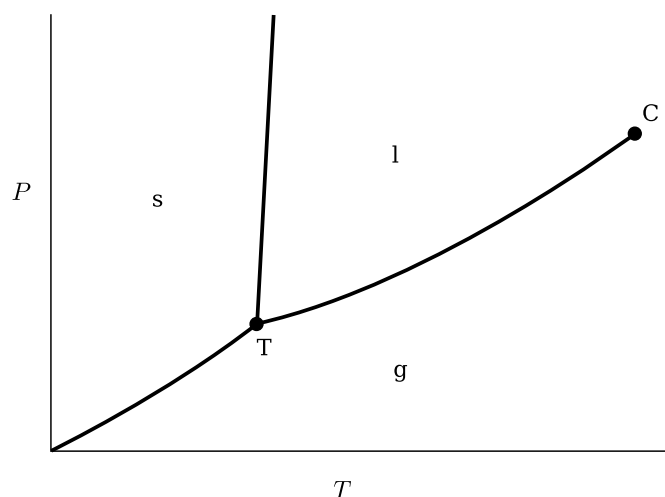
Po dosazení:

$$\begin{aligned} T_2 &= \left[-\frac{8,314}{41000} \ln \frac{50000}{101325} + \frac{1}{373,15} \right]^{-1} \text{ K} \\ &= 354,22 \text{ K} \end{aligned}$$

což je zhruba $81 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.3 Fázový diagram

Stejně jako je možno načrtnout tenzní křivku, na které může plynná fáze existovat v rovnováze s fází kapalnou, můžeme i pro ostatní dvojice skupenství znázornit obdobné křivky. Souhrnně se tyto čáry nazývají **koexistenční křivky**, stýkají se v jednom bodě, který se nazývá **trojný bod** a rozdělují rovinu P – T na tři existenční oblasti (pro každou fázi jedna), viz Obr. 2. V trojném bodě se mohou vyskytovat všechny tři fáze najednou. Trojný bod vody se využívá ke kalibraci absolutní teplotní stupnice, neboť vzájemná rovnováha plynné, kapalně i pevné fáze nastává pouze v tomto jediném bodě a teplota je tak jednoznačně daná, což neplatí pro teploty varu a tání, neboť ty závisejí na tlaku.



Obrázek 2: Fázový diagram jednosložkové soustavy. Vyznačeny jsou koexistenční křivky a existenční oblasti jednotlivých skupenství. C je kritický bod, T trojný.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 214–215.

Jednotlivé skupenské změny se nazývají:

- tání: $s \rightarrow l$, tuhnutí: $l \rightarrow s$
- sublimace: $s \rightarrow g$, desublimace: $g \rightarrow s$
- var: $l \rightarrow g$, kapalnění (kondenzace): $g \rightarrow l$

5.2.4 Vícesložkové soustavy

Doposud jsme studovali fázové rovnováhy čistých látek. U směsí je situace složitější, neboť k jejich úplnému popisu nestačí znát teplotu a tlak – musíme přidat informaci o složení. U kapalných směsí závisí na složení teplota varu při daném tlaku. Např. vodný roztok ethanolu o koncentraci 20 hm. % bude mít vyšší bod varu, než 30% roztok. Úplný fázový diagram pro dvou- a vícesložkové směsi již nelze v rovině nakreslit.

Pro rovnováhu mezi vícesložkovou kapalnou a plynnou fází obecně platí výše uvedená kritéria (oddíl 5.2.1), která se pro některé systémy dají zjednodušit do jednoho ze dvou limitních zákonů, Henryho a Raoultova, které mají stejnou matematickou formu; liší se pouze fyzikálním významem multiplikačních konstant. Oba zachycují přímou úměru mezi parciálním tlakem složky i v plynné fázi, P_i ,³⁰ a molárním zlomkem, x_i , této složky ve fázi kapalně:

- Henryho zákon

$$P_i = k_H x_i$$

- k_H se nazývá Henryho konstanta a pro řadu dvojic solut–solvent ji lze nalézt v tabulkách.
- Hodí se k popisu složek, které jsou v roztoku přítomny ve velkém zředění.
- Typické použití je výpočet rozpustnosti plynů v kapalinách.

- Raoultův zákon

$$P_i = x_i P_i^\circ$$

- Hodí se k popisu složek, které jsou v roztoku ve vysoké koncentraci.
- Pokud se používá v celém koncentračním rozsahu, funguje tím lépe, čím jsou si složky podobnější.
- Lze jej použít například k výpočtu bodu varu směsí nepolárních organických kapalin.

³⁰Připomínám, že parciální tlak je takový, který by složka plynné směsi měla, kdyby byla v objemu zaujímaném touto směsí sama. Pro ideální plyn platí $P_i = y_i P$, kde y_i je molární zlomek složky i v plynné fázi a P je celkový tlak.

Henryho konstanta kyslíku ve vodě při teplotě 25 °C je cca 4,3 GPa. Odhadneme, jaký bude molární zlomek kyslíku rozpuštěného ve vodě, předpokládáme-li, že barometrický tlak je 1 bar a molární zlomek kyslíku ve vzduchu je 21 %.

Z Henryho zákona, tj.

$$yP = k_H x$$

si vyjádříme molární zlomek v kapalině, x , a dosadíme ze zadání:

$$x = \frac{yP}{k_H} = \frac{0,21 \cdot 10^5}{4,3 \cdot 10^9} \doteq 4,88 \cdot 10^{-6}$$

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 215–219.

5.2.5 Koligativní jevy

Koligativní jevy jsou způsobeny snížením chemického potenciálu rozpouštědla přidáním solutu. Nezáleží na druhu částic solutu, ale pouze na jejich koncentraci³¹ (používáme zde molalitu, \underline{m} , tj. látkové množství částic připadající na kilogram solventu³²).

- Zvýšení bodu varu,

$$\Delta T \approx \frac{RT^2}{\Delta_{\text{vap}}H} x = K_e \underline{m},$$

kde K_e je ebullioskopická konstanta.

- Snížení bodu tuhnutí,

$$\Delta T \approx -\frac{RT^2}{\Delta_{\text{fus}}H} x = -K_k \underline{m},$$

³¹Záměrně říkám koncentraci *částic* a nikoli pouze rozpuštěné látky, neboť některé látky disociují a koncentrace částic je potom větší než koncentrace vypočtená z látkového množství sloučeniny použité k přípravě roztoku (tzv. analytická koncentrace). Ve vodném roztoku chloridu sodného je například dvakrát větší koncentrace částic, než je koncentrace soli, protože se každá její molekula v roztoku rozpadá na kation a anion, tedy dvě částice.

³²Viz 2.3.5 Veličiny charakterizující složení směsí.

kde K_k je kryoskopická konstanta a $\Delta_{\text{fus}}H$ je entalpie tání.

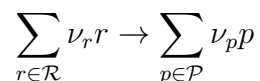
- Osmóza – osmotický tlak $\Pi = cRT$ (Morse)

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 223–227.

5.3 Chemická rovnováha

5.3.1 Kritérium chemické rovnováhy

Nechť v systému probíhá reakce



System je v rovnováze, platí-li

$$\Delta_r G = \sum_p \nu_p \mu_p - \sum_r \nu_r \mu_r = 0$$

to jest

$$\boxed{\sum_r \nu_r \mu_r = \sum_p \nu_p \mu_p}$$

5.3.2 Rovnovážná konstanta

$$\boxed{K = \frac{\prod_p a_p^{\nu_p}}{\prod_r a_r^{\nu_r}}}$$

kde a_i jsou aktivity reaktantů a produktů v chemické rovnováze.

Obecně platí

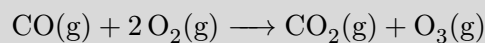
$$\boxed{\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K}$$

kde

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_p \nu_p \mu_p^\ominus - \sum_r \nu_r \mu_r^\ominus$$

je standardní reakční Gibbsova energie.

Podmínka rovnováhy pro reakci



zní

$$\mu_{\text{CO}} + 2\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{O}_3}$$

Standardní reakční Gibbsova energie je

$$\Delta_r G^\ominus = \mu_{\text{CO}_2}^\ominus + \mu_{\text{O}_3}^\ominus - \mu_{\text{CO}}^\ominus - 2\mu_{\text{O}_2}^\ominus$$

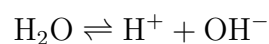
a v rovnováze platí

$$K = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{O}_3}}{a_{\text{CO}} a_{\text{O}_2}^2}$$

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 232–236.

5.3.3 Iontový součin vody, pH

Autoprotolýza vody



Iontový součin vody (hodnota při 25 °C)

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \approx 10^{-14}$$

pH (pondus hydrogenii)

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

Podle hodnoty pH rozeznáváme prostředí

- kyselé, $\text{pH} < 7$
- neutrální, $\text{pH} = 7$
- zásadité, $\text{pH} > 7$

pH vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové, HCl, o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ můžeme snadno odhadnout, neboť víme, že HCl je silná kyselina a zcela disociuje na H^+ a Cl^- . Pro relativní koncentraci vodíkových kationtů tedy platí $[\text{H}^+] = 0,05$ a tudíž $\text{pH} \approx -\log 0,05 \doteq 1,3$.

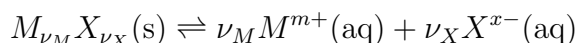
Odhadneme dále pH silné zásady, KOH, o stejné koncentraci, jakou jsme použili pro HCl, tj. $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Hydroxid draselný je v roztoku zcela disociován na K^+ a OH^- , můžeme tedy předpokládat, že $[\text{OH}^-] = 0,05$. Nyní využijeme iontový součin vody pro výpočet koncentrace vodíkových kationtů $[\text{H}^+] \approx \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 10^{-14}/0,05 = 2 \cdot 10^{-13}$ a dosadíme $\text{pH} \approx -\log 2 \cdot 10^{-13} \doteq 12,7$.

Pozn.: Je potřeba si uvědomit, že jsme použili řadu zjednodušujících předpokladů. Uvedený postup má mnoho omezení. Nelze jej použít pro příliš vysoké ani příliš nízké koncentrace a nedá se aplikovat na slabé či vícesytné kyseliny a zásady. Rovněž musíme myslet na to, že uvedená hodnota K_w platí pro $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a standardní tlak. Iontový součin vody se s teplotou a tlakem zvyšuje.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 253–259.

5.3.4 Součin rozpustnosti

Rozpouštění soli



Součin rozpustnosti

$$K_s = a_{M^{m+}}^{\nu_M} \cdot a_{X^{x-}}^{\nu_X} \approx [M^{m+}]^{\nu_M} \cdot [X^{x-}]^{\nu_X}$$

Uvedená rovnost platí, když jsou pevná fáze a kapalný roztok v rovnováze. O roztoku pak řekneme, že je **nasycený**; jeho koncentrace se nazývá **rozpustnost**.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 247–248.

5.3.5 Le Chatelierův princip

Chemický systém v rovnováze reaguje na každou změnu tak, aby tuto změnu potlačil.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 239–240.

5.4 Kontrolní otázky

1. Jaká jsou kritéria fázových, resp. chemických rovnováh?
2. K čemu slouží Maxwellova konstrukce?
3. Proč nelze plyn zkapalnit při $T > T_C$?
4. Co je to tenze par? Jak byste ji změřili?
5. Co je to bod varu?
6. Dokážete načrtnout a popsat fázový diagram jednosložkového systému?
7. Co praví Raoultův zákon? Platí exaktně?
8. Co jsou to koligativní jevy a čím jsou způsobené?
9. Co vyjadřuje rovnovážná konstanta?
10. Co je to iontový součín vody, pH a součín rozpustnosti?
11. Co je obsahem le Chatelierova principu? Uveďte příklad.

5.5 Úlohy

1. Předpokládejte, že výparná entalpie vody nezávisí na teplotě a je rovna 41 kJ mol^{-1} . Využijte Clausiovy–Clapeyronovy rovnice k výpočtu tenze par vody při teplotě $30 \text{ }^\circ\text{C}$.
[4791 Pa]
2. Tlak nasycených par látky při teplotě $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ činí 6,334 kPa a při $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 75,306 kPa. Jaký je normální bod varu dané látky?
[Clausius–Clapeyron: $58,15 \text{ }^\circ\text{C}$; Calingaert–Davis: $54,89 \text{ }^\circ\text{C}$]
3. Relativní vlhkost vzduchu udává podíl parciálního tlaku vodní páry v atmosféře ku tlaku nasycených par (tenzi) při dané teplotě. Předpokládejme, že je tenze par vody, P° , dána Antoinovou rovnicí

$$\log P^\circ/\text{kPa} = A - \frac{B}{C + t/^\circ\text{C}}$$

s konstantami $A = 7,19621$; $B = 1730,63$ a $C = 233,426$.

Vypočítejte relativní vlhkost vzduchu o tlaku 100 kPa a teplotě 25 °C s molárním zlomkem vodní páry 0,02368.

[cca 75 %]

4. Pomocí Raoultova zákona určete složení parní fáze a celkový tlak binárního roztoku thiacyklopropanu (1) a chlortrifluorpropanu (2), je-li teplota $t = 40$ °C a molární zlomek thiacyklopropanu v kapalně fázi $x_1 = 0,25$. K výpočtu tenzí par čistých složek, P° , použijte Calingaertovu–Davisovu (C–D) rovnici:

$$\log P^\circ/\text{kPa} = A - \frac{B}{230 + t/^\circ\text{C}}$$

Konstanty C–D rovnice thiacyklopropanu jsou

$$A_1 = 6,1894 \quad B_1 = 1192,40$$

konstanty pro chlortrifluorpropan jsou

$$A_2 = 5,84946 \quad B_2 = 1167,08$$

$$[y_1 = 0,3701, P = 40,062 \text{ kPa}]$$

5. Odhadněte pH vodného roztoku NaOH o molaritě $0,008 \text{ mol dm}^{-3}$.
[11,9]
6. Součin rozpustnosti $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ má při teplotě 25 °C hodnotu $1,5 \cdot 10^{-32}$. Vypočítejte rozpustnost fosforečnanu olovnatého při 25 °C.
[$1,693 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$]

6 Chemická kinetika

Chemická kinetika je disciplína studující rychlost chemických reakcí.

V termodynamice nás u chemických reakcí zajímalo hlavně to, jakým směrem budou probíhat, s jakými změnami energie jsou spojeny a jaké bude složení rovnovážných směsí. Chemická kinetika naproti tomu studuje, jak rychle chemické děje probíhají.

6.1 Elementární reakce

Chemická reakce pozorovaná v makroskopickém měřítku jako zánik reaktantů a vznik produktů může být ve skutečnosti realizována posloupností několika mikroskopických elementárních kroků přes řadu přechodně existujících meziproductů (reakční mechanismus).

6.1.1 Molekularita elementárních reakcí

Podle molekularity, tj. počtu reaktantů elementárního reakčního kroku, rozlišujeme reakce

- **Monomolekulární**
 $A \rightarrow$ produkty
- **Bimolekulární**
 $2 A \rightarrow$ produkty
 $A + B \rightarrow$ produkty
- **Trimolekulární**
 $3 A \rightarrow$ produkty
 $2 A + B \rightarrow$ produkty
 $A + B + C \rightarrow$ produkty

☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 170–171.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: *Obecná a anorganická chemie*, SNTL/Alfa, Praha 1985, str. 190.

6.1.2 Srážková teorie

Podle srážkové teorie probíhají elementární reakce během jednotlivých mezimolekulárních srážek. Srážka může být

- Dvoučasticová
 $A + A$, pravděpodobnost srážky v jednotce objemu $P_2 \sim [A]^2$
 $A + B$, pravděpodobnost $P_2 \sim [A][B]$
- Tříčasticová
 $A + A + A$, pravděpodobnost $P_3 \sim [A]^3[B]$
 $A + A + B$, pravděpodobnost $P_3 \sim [A]^2[B]$
 $A + B + C$, pravděpodobnost $P_3 \sim [A][B]$

Tříčasticové srážky jsou vzácné. Srážky čtyř a více částic se obvykle v reakčních mechanismech neuvažují.

Aby došlo k chemické reakci, nestačí pouze to, že se částice reaktantů srazí. Musejí mít navíc dostatečnou energii, větší než tzv. aktivační energie, E_a , a musejí být správně orientované – tzv. sterická podmínka.

Některé reakce mohou proběhnout i bez mezimolekulárních srážek a to za účasti záření nebo zcela samovolně (viz 6.2.2 Reakce prvního řádu).

6.1.3 Teorie aktivovaného komplexu

Podle této teorie reagující částice projdou tranzitním (přechodným) stavem, kdy vytvoří nestabilní molekulu obsahující jak staré, oslabené vazby, tak nově vznikající. Tato molekula, tzv. aktivovaný komplex, se potom rozpadá prostřednictvím tzv. rozkladné vibrace.

☐ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 179–180.

6.2 Rychlostní rovnice

6.2.1 Reakční rychlost a rychlostní rovnice

Reakční rychlost, čili rychlost reakce, v , se většinou definuje jako počet molů reakčních obrátů na jednotku objemu za jednotku času. Reakční obrát je v podstatě provedení reakce tak, jak je zapsaná – zreaguje při něm právě tolik molekul reaktantů, kolik jsou jejich stechiometrické koeficienty v chemické rovnici.

$$v = \frac{1}{\nu_p} \frac{d[p]}{dt} = -\frac{1}{\nu_r} \frac{d[r]}{dt}$$

Rychlostní rovnice je vztah mezi reakční rychlostí a koncentracemi reaktantů. Často (a pro elementární reakce vždy) má tvar součinu:

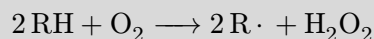
$$v = k \prod_r [r]^{o_r}$$

Rychlostní konstanta, k , se dá vyjádřit pomocí Arrheniova vztahu

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

kde A je empirický, tzv. předexponenciální, faktor. Veličiny o_r jsou dílčí reakční řády pro jednotlivé reaktanty, r . Celkový řád reakce, o , je součtem řádů dílčích, $o = \sum_r o_r$. Elementární reakce mají vždy celočíselný řád odpovídající jejich molekularitě.

Rychlostní rovnice pro elementární reakci



je

$$v = k[\text{RH}]^2[\text{O}_2]$$

Celkový reakční řád je 3, stejně jako molekularita. Dílčí řád vzhledem k RH je 2, vzhledem k O₂ 1.

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 170–171.

6.2.2 Reakce prvního řádu

Reakce prvního řádu má rychlostní rovnici

$$v = k[A]$$

Kinetikou prvního řádu zpravidla probíhají samovolné rozklady látek, včetně radioaktivního rozpadu,³³ dle rovnice



Dosadíme-li za reakční rychlost derivaci dle definice, dostáváme diferenciální rovnici

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

jejímž řešením je

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

kde $[A]_0$ je počáteční koncentrace reaktantu.

Čas, za který se koncentrace reaktantu sníží na polovinu hodnoty, kterou měla na začátku, se nazývá poločas reakce, $t_{1/2}$. Rozpadá-li se reaktant kinetikou prvního řádu, nezávisí poločas na počáteční koncentraci a platí

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

❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 172–173.

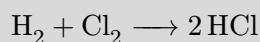
³³Striktně vzato není radioaktivní rozpad chemickou reakcí, nýbrž reakcí jadernou. Kinetikou se ovšem od chemických reakcí nijak neliší.

6.3 Složené reakce

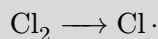
Většina prakticky využívaných reakcí se neskládá pouze z jednoho elementárního reakčního kroku, ale je kombinací více reakcí. Takové kombinace se nazývají reakční schemata (reakční mechanismy). Jednotlivé současně probíhající (simultánní) reakce reakčního schematu mohou probíhat jako následné, kdy z produkt jedné reakce slouží jako reaktant pro druhou, nebo jako bočné, které mají společný reaktant.

- **Následné** $A \rightarrow B \rightarrow C$
- **Bočné** $B \leftarrow A \rightarrow C$

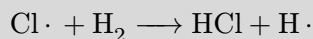
Vznik chlorovodíku z prvků je možno popsat souhrnou rovnicí



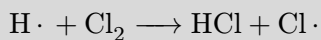
Takto v jednom kroku ovšem reakce neprobíhá. Ve skutečnosti se jedná o tzv. radikálovou řetězovou reakci, kdy nejprve, za účasti světla nebo katalyzátoru, vzniknou radikály atomárního chloru (iniciace):



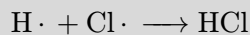
Ty pak reagují s molekulami vodíku a přeměňují je za vzniku chlorovodíku na další radikály (propagace):



Vzniknuvší vodíkový radikál může obdobně napadnout molekulu chloru a propagace může pokračovat:



Potkají-li se dva radikály, dojde k takzvané terminaci:



❏ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 167–168, 175–178.

6.4 Katalýza a inhibice

Řady reakcí se účastní látky, jež při reakci ani nezanikají ani nevznikají (nejsou tedy ani reaktanty ani produkty), ale jejich přítomnost rychlost reakce ovlivňuje. Rozeznáváme dva takové efekty:

- **Katalýza** – rychlost reakce se zvyšuje. Látka, která zrychluje reakci se nazývá **katalyzátor**.
- **Inhibice** – rychlost reakce se snižuje. Látka, která reakci zpomaluje se nazývá **inhibitor**.

Rozklad peroxidu vodíku, $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, lze katalyzovat oxidem manganičitým, stříbrem či platinou.

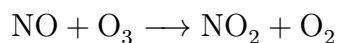
☒ Vacík J.: *Obecná chemie*, SPN, Praha 1986, str. 182–183.

6.5 Kontrolní otázky

1. Co jsou to elementární reakce?
2. Co je to aktivační energie?
3. Co je to reakční rychlost, rychlostní rovnice a řád reakce?
4. Jaký je časový vývoj koncentrace reaktantu při reakci prvního řádu?
5. Co jsou to bočné a následné reakce?
6. Co je to katalyzátor a inhibitor?

6.6 Úlohy

1. Napište rychlostní rovnici pro elementární reakci



Jaké jsou dílčí reakční řády a celkový reakční řád?

[$v = k[\text{NO}][\text{O}_3]$; řád 1 vzhledem k NO, 1 vzhledem k O₃, 2 celkově]

2. Poločas rozpadu nuklidu ^{14}C je 5730 r (rok jako jednotka času). Rozpad považujte za reakci prvního řádu. Jaká je rychlostní konstanta této reakce? Jak je stará fosilie, v níž se množství izotopu ^{14}C snížilo na tisícinu původní hodnoty?

$$[k = 1,20968 \cdot 10^{-4} \text{ r}^{-1}; 57104 \text{ r}]$$