

Alice Lázníčková
Vladimír Kubíček

Základy fyzikální chemie

Vybrané kapitoly
pro posluchače Farmaceutické fakulty



UČEBNÍ TEXTY UNIVERZITY KARLOVY V PRAZE

Základy fyzikální chemie

Vybrané kapitoly pro posluchače Farmaceutické fakulty

doc. Ing. Alice Lázníčková, CSc.

Ing. Vladimír Kubíček, CSc.

Recenzovali:

RNDr. Milan Pešák, CSc.

doc. Zdeněk Zatloukal, CSc

Vydala Univerzita Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum

jako učební text pro studenty Farmaceutické fakulty UK v Hradci Králové

Třetí vydání

© Univerzita Karlova v Praze, 2014

© Alice Lázníčková, Vladimír Kubíček, 2014

Text neprošel jazykovou ani redakční úpravou nakladatelství

ISBN 978-80-246-2791-5

ISBN 978-80-246-2807-3 (online : pdf)



Univerzita Karlova v Praze
Nakladatelství Karolinum 2014

<http://www.cupress.cuni.cz>

OBSAH

Předmluva	7
1. Chemická termodynamika	8
1.1. Základní pojmy a definice	8
1.1.1. První věta	8
1.1.2. Izotermické a adiabatické procesy	9
1.1.3. Vnitřní energie ideálního plynu	9
1.1.3.1. Práce plynu při izotermické expanzi nebo kompresi plynu	10
1.1.3.2. Práce při reverzibilním a ireverzibilním procesu	10
1.1.3.3. Izochorické ohřívání plynu, tepelná kapacita c_v	11
1.1.3.4. Izobarické ohřívání, tepelná kapacita c_p , entalpie	12
1.1.3.5. Vztah mezi ΔU a ΔH	13
1.2. Termochemie	13
1.2.1. Reakční tepla	13
1.2.2. Termochemické zákony	14
1.2.3. Tepla slučovací a spalná	15
1.2.4. Závislost reakčního tepla na teplotě	15
1.2.5. Tepelné zabarvení skupenských přeměn	16
1.2.6. Tepla rozpouštěcí a zředňovací	17
1.2.7. Výpočet reakčního tepla z vazebných energií	17
1.3. II. věta termodynamiky	18
1.3.1. Pojem entropie	20
1.3.2. Helmholtzova a Gibbsova funkce	20
1.3.3. Kritéria termodynamické rovnováhy	21
1.4. Třetí věta termodynamiky	22
2. Rovnovážný stav, chemické rovnováhy	23
2.1. Chemický potenciál	23
2.1.1. Rovnovážná konstanta a afinita reakce	24
3. Fázové rovnováhy	26
3.1. Podmínka rovnováhy v heterogenní soustavě, Gibbsův zákon fází	26
3.2. Fázové rovnováhy v jednosložkových soustavách	27
3.2.1. Clausiova-Clapeyronova rovnice	28
3.3. Fázové rovnováhy dvousložkových systémů	31
3.3.1. Rozpustnost plynů v kapalinách – Henryho zákon	31
3.3.2. Rovnováha kapalina – pára	32
3.3.2.1. Ideální a reálné roztoky	32
3.3.2.2. Raoultův zákon	32
3.3.3. Soustava kapalina – kapalina	33
3.3.3.1. Dvě kapaliny neomezeně mísitelné, destilace	33
3.3.3.2. Omezeně mísitelné kapaliny	37
3.3.3.3. Prakticky nemísitelné kapaliny; přehánění s vodní parou	39
3.3.4. Snížení tenze páry nad roztokem	40
3.3.4.1. Zvýšení bodu varu roztoku	40

3.3.4.2. Snížení bodu tuhnutí	42
3.5.4.3. Osmotický tlak	43
3.3.4.4. Koligativní vlastnosti	44
3.4. Rovnováha mezi kapalnou a pevnou fází, rozpustnost tuhých látek	45
3.4.1. Soustavy, v níž složky tvoří v tuhé fázi směsné krystaly	45
3.4.2. Soustavy tvořící v tuhé fázi sloučeninu	49
3.4.3. Soustavy, kde složky tvoří v tuhé fázi směsné krystaly	49
3.5. Třísložkové soustavy	50
3.5.1. Tři omezeně mísitelné kapaliny	50
3.5.2. Rozdělení látky mezi dvě nemísitelné kapaliny, Nernstův rozdělovací zákon	52
3.6. Rovnováhy na fázových rozhraních	52
3.6.1. Adsorpční izotermy	53
4. Fyzikálně chemické vlastnosti látek	55
4.1. Elektrické vlastnosti	55
4.1.1. Relativní permitivita	55
4.1.2. Polarizace dielektrika a dipólový moment	56
4.2. Vazebné a nevazebné interakce částic	57
4.2.1. Van der Waalsovy síly	57
4.2.2. Vodíková vazba	57
4.2.3. Hydrofobní interakce	59
4.2.4. Porovnání jednotlivých interakcí	60
4.3. Kapalně krystaly, izotropie, anizotropie	60
4.4. Optické vlastnosti	62
4.4.1. Interakce látek s elektromagnetickým zářením	62
4.4.2. Lom světla	63
4.4.3. Rozptyl světla	64
4.4.4. Absorpce světla, spektroskopie	67
4.4.5. Atomová spektra	67
4.4.5.1. Emisní spektra	68
4.4.5.2. Absorpční spektra	69
4.4.5.3. Rentgenová spektra	70
4.4.6. Molekulová spektra	70
4.4.6.1. Elektronová spektra	71
4.4.6.2. Vibračně- rotační spektra	74
4.4.6.3. Ramanova spektra	75
4.4.6.4. Luminiscenční spektra	76
4.4.6.5. Nukleární magnetická rezonance	77
4.4.6.6. Hmotnostní spektra	78
4.4.7. Fotochemické reakce	80
5. Elektrochemie	82
5.1. Roztoky elektrolytů	82
5.1.1. Základní pojmy	82
5.1.2. Elektrolýza	83
5.1.3. Faradayovy zákony	84
5.1.4. Vodivost elektrolytů	85
5.1.5. Zákon o nezávislém putování iontů	87

5.1.6. Pohyblivosti iontů a převodová čísla	88
5.1.7. Měření vodivosti elektrolytů	89
5.1.8. Využití konduktometrických měření	90
5.1.9. Silné elektrolyty	92
5.2. Rovnováhy v roztocích elektrolytů	94
5.2.1. Součin rozpustnosti	94
5.2.2. Disociační konstanta	95
5.2.3. Teorie kyselin a zásad	96
5.2.4. Disociace vody, pH	98
5.2.5. Vztahy pro výpočet pH v roztocích	100
5.2.6. Amfolyty	105
5.2.7. Acidobazické indikátory	107
5.3. Elektrodové potenciály, galvanické články	108
5.3.1. Vznik elektrodového potenciálu, Nernstova rovnice	108
5.3.2. Tabelace elektrodových potenciálů	110
5.3.3. Typy elektrod	111
5.3.4. Galvanické články	116
5.3.5. Měření elektromotorického napětí článků	119
5.3.6. Využití potenciometrických měření	120
5.3.7. Vztah mezi elektromotorickým napětím článku a Gibbsovou energií	123
5.3.8. Polarizace elektrod	124
5.3.9. Polarografie a voltamperometrie	125
6. Disperzní soustavy, koloidy	128
6.1. Důležité pojmy	128
6.1.1. Stupeň disperzity	128
6.1.2. Tvar částic v rozpouštědle	129
6.2. Elektrické vlastnosti mezifáze, elektrická dvojvrstva	130
6.3. Klasifikace disperzních soustav podle velikosti částic	132
6.4. Klasifikace disperzních soustav podle vzájemného působení částic	133
6.5. Koloidy a roztoky makromolekul	133
6.5.1. Lyofilní molekulové koloidy	133
6.5.2. Lyofilní koloidy asociační	133
6.5.2.1. Asociační koloidy a solubilizace	135
6.5.3. Lyofobní (fázové) koloidy	135
6.6. Stabilita koloidních soustav	136
6.6.1. Stabilita lyofobních koloidů	136
6.6.2. Stabilita lyofilních koloidů	137
6.6.2.1. Faktory ovlivňující stabilitu roztoků biopolymerů (typu polyelektrolytů)	137
6.7. Kinetické vlastnosti koloidních disperzí	138
6.8. Elektrokinetické vlastnosti koloidů	140
6.8. Čištění koloidních roztoků	141
6.8.1. Ultrafiltrace	141
6.8.2. Dialýza a elektrodialýza	142
6.9. Optické vlastnosti koloidů	143
6.9.1. Tyndalův jev	143
6.9.2. Turbidimetrie	143
6.9.3. Nefelometrie	144

7. Reakční kinetika	145
7.1. Klasifikace chemických reakcí	145
7.1.1. Molekularita a mechanismus chemické reakce	145
7.1.2. Reakční rychlost	146
7.1.3. Řád reakce	147
7.2. Izolované reakce	148
7.2.1. Reakce nultého řádu	148
7.2.2. Reakce prvního řádu	149
7.2.3. Reakce druhého řádu	150
7.2.4. Reakce pseudomonomolekulární	152
7.2.5. Reakce n-tého řádu	153
7.3. Určení řádu reakce	153
7.4. Simultánní reakce	154
7.4.1. Bočné reakce	154
7.4.2. Následné reakce	156
7.4.3. Reakce zvrtné	157
7.5. Teorie chemické kinetiky	158
7.5.1. Závislost reakční rychlosti na teplotě	158
7.5.2. Klasická kolizní teorie reakčních rychlostí	159
7.5.3. Teorie absolutních reakčních rychlostí	160
7.6. Vliv katalyzátoru na rychlost chemické reakce	161
7.6.1. Homogenní katalýza	162
7.6.2. Heterogenní katalýza	162
7.6.3. Selektivní katalýza	163
7.7. Rychlost rozpouštění látek	163
7.7.1. Rychlost rozpouštění tuhé látky	163
7.7.2. Termodynamika rozpouštění tuhých látek	165
7.7.2.1. Vyjadřování rozpustnosti	165
7.7.2.2. Vliv pH prostředí na rozpustnost	166
8. Seznam použité literatury	168

Předmluva

Vážení kolegové,
učební text, který právě držíte v rukou, je pro řadu z vás patrně prvním setkáním s fyzikální chemií. Dříve, než se jí začneme zabývat, pojďme ji trochu představit. Fyzikální chemie je obor, který se vyvíjí již více než sto let a patří mezi základní přírodovědné disciplíny. Jako takový je proto přirozeně zařazen mezi základní předměty studia na naší fakultě. Fyzikální chemie se zabývá dvěma základními otázkami:

1. Jakým směrem a proč vůbec probíhají chemické reakce?
2. Jaká je rychlost chemických reakcí?

V rámci fyzikální chemie je první z těchto otázek řešena chemickou termodynamikou, odpověď na druhou otázku hledá reakční kinetika. Zkoumání uvedených otázek s sebou přináší potřebu studia dalších oblastí, které se tak společně s termodynamikou a kinetikou stávají samozřejmými součástmi oboru fyzikální chemie. Sem patří například nauka o struktuře hmoty, o fázových rovnováhách, elektrochemie, atd. Fyzikální chemie tedy není pouhým mezioborem na pomezí fyziky a chemie. Jde o samostatnou disciplínu, která používá fyzikální nástroje ke zkoumání chemických pochodů. Mnohé zákonitosti, které fyzikální chemie nachází, jsou platné i mimo oblast chemie. Nejen chemické děje totiž probíhají určitým směrem (termodynamika) a určitou rychlostí (kinetika).

Fyzikální chemie poskytuje teoretické základy pro všechny ostatní chemické obory i pro řadu dalších disciplín. Předkládaný učební text si neklade za cíl seznámit čtenáře podrobně s celou širí fyzikální chemie. Obsahuje pouze některé kapitoly tohoto oboru, které mají posloužit jako základní znalosti při dalším studiu zejména analytické chemie a farmaceutické technologie. Obecné zákonitosti formulované fyzikální chemií lze samozřejmě využít i v dalších oborech.

Autoři

1. CHEMICKÁ TERMODYNAMIKA

Termodynamika pojednává o vzájemných přeměnách různých druhů energie, o směrech fyzikálních a chemických dějů a o rovnováhách, které se v důsledku těchto dějů ustavují. Je založena na několika málo principech, větách, které mají axiomatický charakter a jejichž platnost je ověřena zkušeností.

1.1. Základní pojmy a definice

Soustava představuje část prostoru s jeho hmotnou náplní, které jsou předmětem termodynamické úvahy. Oblast mimo systém nazýváme **okolí**. Oba prostory jsou odděleny skutečnými nebo myšlenými stěnami, jejichž vlastnosti je nutno přesně určit. Jestliže systém nemůže měnit s okolím hmotu, označujeme jej jako **uzavřený**. **Otevřený** systém může měnit s okolím hmotu i energii. Systém, který nemůže s okolím měnit energii ani hmotu je **izolovaný**.

Vlastnosti **homogenního** systému jsou ve všech jeho částech stejné nebo se mění plynule. **Heterogenní** systém je složen ze dvou nebo více homogenních oblastí, které se nazývají fáze. **Termodynamický stav soustavy** představuje podmínky, v nichž mají měřitelné definiční **vlastnosti** určitou hodnotu. Kompletní popis systému zahrnuje určení těchto veličin, **hmoty** m , **tlaaku** p , **objemu** V a **teploty** T . Stav systému tvořeného plynou fází je řádně definován, jsou-li známy kterékoliv dvě ze tří proměnných (T , p nebo V). Potom rovnice, která udává vztah mezi těmito proměnnými, $V = f(T, p)$, je stavovou rovnicí, příkladem je stavová rovnice ideálního plynu.

Mění-li se stav soustavy, říkáme, že probíhá **termodynamický děj**. Termodynamické vlastnosti soustavy, které závisí jen na jeho stavu a nezávisí na způsobu (cestě), kterým se systém do daného stavu dostal, se nazývají **stavové funkce**. Každý termodynamický děj probíhá jen do stavu, kdy se v systému již termodynamické veličiny nemění a je **v termodynamické rovnováze**. Termodynamický proces provedený za konstantního tlaku se nazývá **izobarický**, je-li proveden za konstantního objemu, jmenuje se **izochorický**. Nemůže-li soustava při termodynamickém ději vyměňovat s okolím teplo, děj se nazývá **adiabatický**, probíhá-li za konstantní teploty, je **izotermický**.

1.1.1. První věta

První věta je formulací zákona zachování energie a definuje stavovou funkci známou jako **vnitřní energie** systému, označovanou symbolem U . Tento parametr představuje celkový obsah energie systému za definovaných podmínek. Podle první věty je vnitřní energie izolované soustavy konstantní. Pro soustavu, která reaguje s okolím, platí, že změna její vnitřní energie ΔU je rovna přijaté práci a přijatému teplu od okolí:

$$\Delta U = q + w, \quad (1.1.)$$

kde q a w jsou teplo a práce systémem od okolí přijaté. V chemické termodynamice je přijata dohoda, že koná-li systém práci, nebo odevzdává-li teplo do okolí, mají tyto veličiny negativní znaménko, jestliže soustava práci nebo teplo od okolí přijímá, pak jsou pozitivní. Absolutní hodnota vnitřní energie nemůže být určena, protože zahrnuje všechny typy energie všech částí systému včetně energie elementárních částic. Ale více než absolutní hodnota této veličiny zajímá termodynamiku její změna. Je možno psát

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (1.2.)$$

kde U_1 a U_2 jsou absolutní hodnoty této veličiny ve stavech systému 1 a 2. Vznik vnitřní energie jakožto stavové funkce je nezávislý na způsobu, jakým systém přešel ze stavu 1 do stavu 2. Naproti tomu hodnota veličin práce w nebo tepla q je závislá na způsobu změny. Z tohoto důvodu nejsou obecně teplo a práce termodynamickými funkcemi (i když za určitých podmínek se jimi mohou stát).

1.1.2. Izotermické a adiabatické procesy

Provedeme-li určitou chemickou reakci v tepelně izolovaném systému (v termosce), reakce proběhne adiabaticky. V termodynamickém vyjádření to znamená, že vyměněné teplo $q = 0$. První věta se za těchto podmínek redukuje na vztah

$$\Delta U = w. \quad (1.3.)$$

Jestliže systém koná práci, jeho vnitřní energie klesá, a protože nemůže při adiabatickém procesu absorbovat teplo, jeho teplota musí klesat – práce se koná na úkor jeho vnitřní energie. V této rovnici se práce stala termodynamickou funkcí závislou pouze na počátečním a konečném stavu systému (protože je za daných podmínek rovna termodynamické funkci, je sama termodynamickou funkcí).

Je-li v systému naopak v průběhu termodynamického děje udržována konstantní teplota, reakce probíhá **izotermicky**, teplo se v průběhu tohoto děje systému odebírá nebo dodává (izotermický proces je možno provést umístěním reakčních nádob do velké lázně s konstantní teplotou, takže odebrané nebo předané teplo této lázni podstatně neovlivní její teplotu).

1.1.3. Vnitřní energie ideálního plynu

J. L. Gay-Lussac a J. P. Joule měřili teplotní změny plynů při jejich expanzi do vakua. Tato expanze probíhá bez konání objemové práce, tedy $w = 0$ (při expanzi do vakua plyn nepřekonává žádný odpor). Teplota soustavy se při tomto pokusu nezměnila, to znamená, že systém nepřijal ani neodevzdal žádné teplo, tedy $q = 0$. Pak musí platit, že i $dU = 0$, protože $dU = q + w$. Znamená to, že vnitřní energie ideálního plynu není funkcí objemu ani tlaku a závisí pouze na teplotě. Matematicky to vyjadřují následující rovnice:

$$\begin{aligned} (dU/dV)_T &= 0, \\ (dU/dp)_T &= 0. \end{aligned} \quad (1.4.)$$

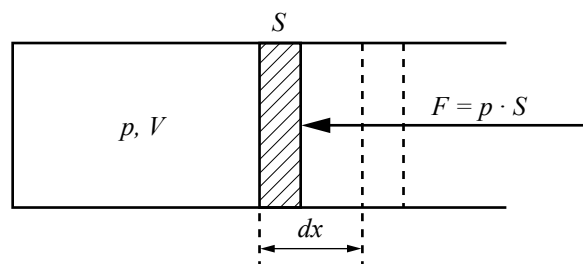
Z rovnic dále plyne, že při jakémkoliv izotermickém procesu v systému tvořeném ideálním plynem, je změna vnitřní energie také nulová, dU nebo ΔU je rovno nule. Podle první věty pak platí:

$$-w = q. \quad (1.5.)$$

Práce vykonaná ideálním plynem při izotermické expanzi je rovna teplu přijatému od okolí.

1.1.3.1. Práce plynu při izotermické expanzi nebo kompresi plynu

Mějme plyn ve válci s plochou pístu S , který se pohybuje bez tření a tlak plynu ve válci je p . Celá soustava je umístěna do termostátované lázně. Za rovnováhy působí plyn na píst tlakovou silou $F = p \cdot S$, a ta se rovná tlakové síle z vnějšku.



Obr. 1.1. Práce při expanzi plynu

Posuneme-li pístem o diferenciál dráhy dx , vykoná soustava objemovou práci

$$- \delta w = F \cdot dx = p \cdot S \cdot dx = p \cdot dV. \quad (1.6.)$$

Pro konečnou expanzi z objemu V_1 na objem V_2 se vykoná celková objemová práce

$$-w = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV, \quad (1.7.)$$

jejíž hodnota bude záviset na vztahu mezi tlakem a objemem.

1.1.3.2. Práce při reverzibilním a ireverzibilním procesu

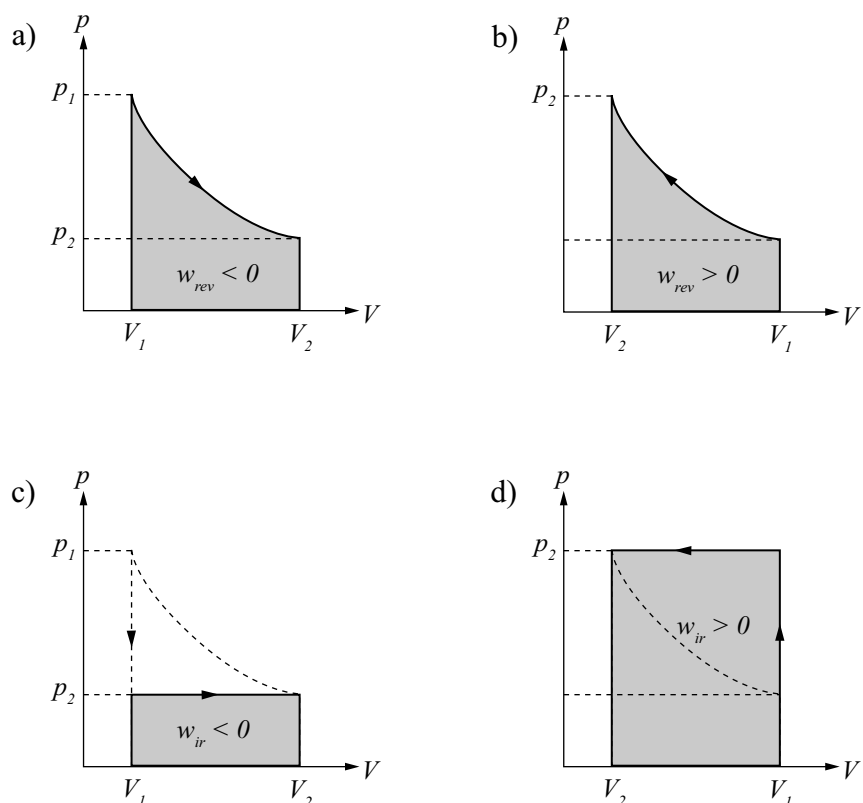
Při expanzi **vratné** musí být vnější tlak v každém okamžiku roven vnitřnímu tlaku. Znamená to pohybovat pístem velmi pomalu, potom zmenšující se tlak na píst způsobuje pomalý vzrůst objemu, přičemž se vnitřní tlak stačí vyrovnat vnějšímu tlaku, takže se v soustavě stačí neustále ustavovat rovnováha. Tento proces můžeme zastavit a vrátit kdykoliv opačným postupem do původního stavu. Předpokládejme, že vratně expanduje n molů ideálního plynu, pak práci vykonanou při tomto procesu (obrázek 1.2 a) spočítáme integrací vztahu 1.7.

$$-w = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.8.)$$

V případě izobarického provedení rychle snížíme vnější tlak na píst a v důsledku toho rychle vzroste objem plynu (situaci odpovídá obrázek 1.2 c). Pro vykonanou práci pak platí vztah

$$-w = \int_{V_1}^{V_2} p_2 \, dV = p_2 (V_2 - V_1) = p_2 \Delta V. \quad (1.9.)$$

Podobnými úvahami odvodíme vztahy pro objemovou práci při kompresi plynu. Je vidět, že izobarické provedení expanze je nevratným dějem, plochy pod křivkami pro izobarickou kompresi a expanzi se nerovnají. Kompresi vratná a nevratná jsou uvedeny na grafech *b* a *d* obrázku 1.2.



Obr. 1.2. Objemová práce při izotermické vratné a nevratné expanzi a kompresi plynu

Porovnáním ploch pod křivkami jednotlivých grafů, které fyzikálně představují vlastní objemovou práci, je zřejmé, že při nevratné expanzi odevzdá soustava menší práci, než při expanzi vratné a při nevratné kompresi naopak přijme více práce než při kompresi vratné. **Práce vykonaná soustavou při izotermickém procesu je maximální, je-li vykonána reverzibilně.** Pro okolí je reverzibilní práce nejvýhodnější.

I když experimentální provedení ideálního procesu není možné, některé reálné systémy se mohou chovat takřka ideálně. Takovým je proces, který probíhá při měření rovnovážného potenciálu elektrody. Proto se k přesnému stanovení termodynamických parametrů dají použít elektrochemická měření.

1.1.3.3. Izochorické ohřívání plynu, tepelná kapacita c_v

Při izochorickém ohřívání nemůže plyn konat objemovou práci ($p \cdot dV = dw = 0$). Nemůže-li konat ani práci neobjemovou w^* (elektrickou, povrchovou, atd.) $dw^* = 0$, platí podle první věty

$$dU = dq. \quad (1.10.)$$

Za izochorických podmínek a při vyloučení neobjemové práce se přijaté teplo rovná zvýšení vnitřní energie soustavy

$$dU = nc_v dT = q_v. \quad (1.11.)$$

Vnitřní energie U je extenzivní veličina závislá na hmotnosti, resp. látkovém množství. Veličina c_v je **molární tepelná kapacita za izochorických podmínek** a představuje množství tepla, které je třeba za daných podmínek dodat 1 molu látky k jejímu ohřátí o 1 kelvin.

1.1.3.4. Izobarické ohřívání, tepelná kapacita c_p , entalpie

Při izobarickém ohřívání nebo ochlazování soustavy tvořené n moly látky, kterou může být plyn uzavřený ve válci, za předpokladu, že se nekoná jiná než objemová práce, platí podle I. věty pro diferenciál vnitřní energie $dU = dq + dw$. Dosazením z rovnice 1.6. dostaneme:

$$dU = dq - p dV, \quad (1.12.)$$

případně

$$\Delta U = q - p \Delta V. \quad (1.13.)$$

Znamená to, že změříme-li reakční teplo absorbované soustavou za konstantního objemu (v kalorimetrické bombě), získáme ΔU přímo jako **izochorické reakční teplo**. **Izobarické reakční teplo** q_p se však liší od tepla za izochorických podmínek o vykonanou nebo získanou objemovou práci. Z výše uvedené rovnice je patrné, že je výhodné definovat si novou funkci, která jednoduše vyjádří energetické změny při izobarickém ději. Touto funkcí je **entalpie** H s definiční rovnicí 1.14.

$$H = U + pV. \quad (1.14.)$$

Za konstantního tlaku platí pro změnu mezi stavy 1 a 2

$$H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1), \quad (1.15.)$$

neboli

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V = q_p. \quad (1.16.)$$

Změna entalpie reakce ΔH se rovná **izobarickému reakčnímu teplu** q_p . Podobně jako vnitřní energie, je i entalpie stavovou funkcí. Proto jsou tepla měřená za izobarických podmínek q_p nebo tepla měřená za izochorických podmínek q_v také stavovými funkcemi (jsou za daných podmínek měření rovna stavovým funkcím ΔU , případně ΔH). Toto konstatování vede k důležitému závěru, využívanému v oboru termochemie, že reakční tepla získaná soustavou reakcí provedených za konstantního tlaku (například atmosférickém) nebo při konstantním objemu, jsou nezávislá na počtu reakčních kroků ani na mechanismu reakce.

Tak jako byla definována tepelná kapacita pro izochoricky prováděné reakce, je i pro izobarické procesy možno definovat **tepelnou kapacitu za izobarických podmínek** jako množství tepla, které je nutno dodat jednomu molu látky k jejímu ohřátí o jeden Kelvin při konstantním tlaku:

$$dH = nc_p dT = q_p. \quad (1.17.)$$

Souhrnně můžeme vyjádřit tepelnou kapacitu za izobarických a izochorických podmínek následujícími rovnicemi:

$$nC_p = C_p = \frac{q_p}{dT} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \cong \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p \quad (1.18.)$$

$$\text{a} \quad nc_v = C_v = \frac{q_v}{dT} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \cong \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_v, \quad (1.19.)$$

v nichž C_v a C_p představují izochorickou, resp. izobarickou tepelnou kapacitu soustavy, c_v a c_p pak příslušné molární tepelné kapacity. Při větších teplotních intervalech je třeba respektovat závislost těchto parametrů na teplotě. Pro vyjádření závislosti molární tepelné kapacity na teplotě za konstantního tlaku se často používá mnohočlen

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots, \quad (1.20.)$$

s parametry a , b , c a d , které jsou pro některé látky tabelovány. V úzkém teplotním rozmezí několika stupňů je možno považovat hodnoty molárních tepelných kapacit za konstanty, charakteristické pro dané látky.

1.1.3.5. Vztah mezi ΔU a ΔH

Mějme soustavu tvořenou n moly ideálního plynu. Ze stavové rovnice ideálního plynu $pV = nRT$ pak platí pro reakci za konstantního tlaku, při které dojde ke změně o Δn v počtu molů plynu

$$p\Delta V = \Delta nRT$$

a pro změnu entalpie ΔH pak platí

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT. \quad (1.21.)$$

U reakcí, které probíhají v kapalně nebo v tuhé fázi, jsou objemové změny velmi malé, takže zde platí přibližná rovnost

$$\Delta U \cong \Delta H. \quad (1.22.)$$

1.2. Termochemie

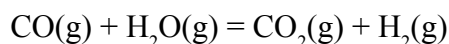
Termochemie je část termodynamiky, která se zaměřuje na tepelné efekty provázející fázové nebo chemické přeměny látek v soustavě. Proces, při kterém soustava teplo přijímá je označován jako **endotermický** ($\Delta H > 0$), jestliže teplo odevzdává do okolí, je označován jako **exotermický** ($\Delta H < 0$).

1.2.1. Reakční tepla

Reakční teplo je definováno jako teplo, které soustava přijme, jestliže se v ní za konstantního tlaku (resp. konstantního objemu) uskuteční daná chemická reakce v celkovém rozsahu 1 molu

základních reakčních přeměn, za předpokladu, že teplota soustavy je před reakcí i po reakci stejná a že výchozí látky i produkty jsou ve stavech udaných chemickou rovnicí.

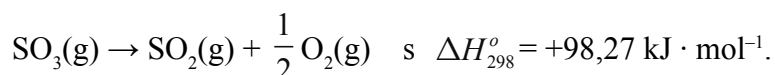
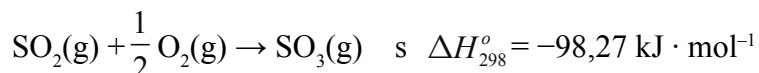
Termochemie tedy vyžaduje nejenom popis dané chemické reakce příslušnou rovnicí, ale i teploty a skupenského stavu reagujících látek. Ten se uvádí v rovnici v závorce za příslušným reaktantem nebo produktem reakce, pro plynné látky (g), pro kapaliny (l) a pro látky v tuhém skupenství (s). U látek v krystalovém stavu se uvádí dále i její krystalografická modifikace. Tepla reakcí provedených za standardního tlaku (101325 Pa) a standardní teploty (25 °C neboli 298,15 K) se nazývají **standardní reakční tepla**. Označují se nulou v horním indexu a číslem 298 v dolním indexu příslušného reakčního tepla. Uveďme si jako příklad reakci oxidu uhelnatého s vodou



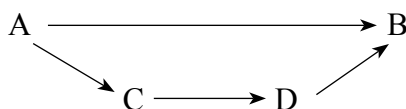
jejíž standardní reakční teplo za izobarických podmínek $\Delta H_{298}^{\circ} = -41,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.2.2. Termochemické zákony

První termochemický zákon vyslovili P. S. Laplace a A. L. Lavoisier: teplo potřebné k rozložení sloučeniny na prvky je stejně velké, jako teplo uvolněné při tvorbě této sloučeniny z prvků. Novější formulace tohoto zákona zní: Reakční teplo při průběhu zvrtné reakce zleva doprava a ve směru opačném se liší jen znaménkem. Podmínkou platnosti tohoto zákona je uskutečnění této reakce v obou směrech za stejného tlaku a teploty. Příkladem mohou být dále uvedené zpětné reakce s příslušnými reakčními tepley



Druhý termochemický zákon vyslovil G. R. Hess: Reakční teplo postupně prováděných reakcí, které vycházejí ze stejných výchozích látek a poskytují stejné produkty, je stejné bez ohledu na počet stupňů a charakter meziproduktů. Podmínkou je, že daná reakční tepla jsou měřena při stejné teplotě a tlaku. To znamená, že z hlediska tepelného zabarvení je přímá reakce výchozích látek A na produkty B ekvivalentní sumě postupných reakcí přes meziprodukty C a D podle schéma:



Platí tedy:

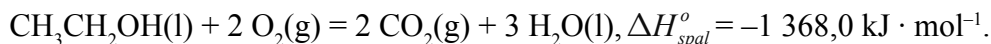
$$\Delta H_{\text{A} \rightarrow \text{B}} = \Delta H_{\text{A} \rightarrow \text{C}} + \Delta H_{\text{C} \rightarrow \text{D}} + \Delta H_{\text{D} \rightarrow \text{B}}$$

Hessův zákon vyplývá ze skutečnosti, že reakční tepla jsou dána změnou stavové funkce (ΔH , resp. ΔU), jejichž hodnota závisí jen na počátečním a konečném stavu soustavy. Absolutní hodnotu entalpie (podobně jako absolutní hodnotu vnitřní energie) nelze stanovit.

1.2.3. Tepla slučovací a spalná

Relativní hodnotu entalpie lze pro libovolnou sloučeninu spočítat z reakčního tepla reakcí, při nichž látka vzniká z prvků. Takto získané reakční teplo se nazývá **teplo slučovací**. Standardní teplo slučovací je reakční teplo reakce při vzniku 1 molu dané sloučeniny z prvků za standardního stavu. Příkladem definiční reakce slučovacího tepla může být reakce vzniku amoniaku z prvků: $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$, jejíž reakční teplo $\Delta H_{\text{sluč}}^{\circ} = 46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

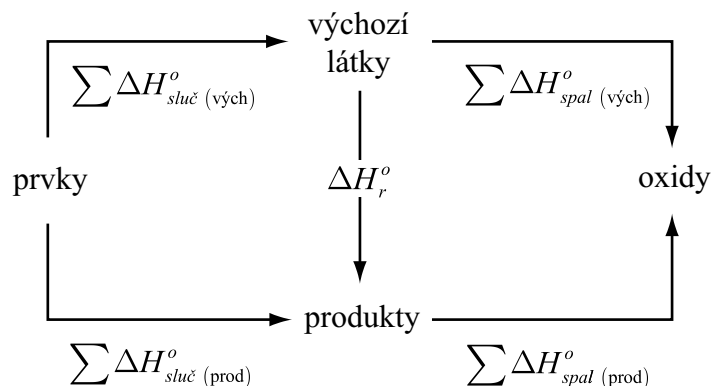
Pro řadu organických sloučenin se uvádějí **tepla spalná**, která se pro tyto sloučeniny snadněji stanoví. Standardní spalné teplo $\Delta H_{\text{spal}}^{\circ}$ je dáno změnou entalpie při reakci jednoho molu uvažované látky s kyslíkem za stálého tlaku za vzniku definovaných oxidů. Jako příklad standardního spalného tepla můžeme uvést reakční teplo spalné reakce



Reakční teplo určité reakce je tak možno spočítat z tepel slučovacích nebo spalných daných reaktantů a produktů podle rovnice:

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{sluč}}^{\circ} (\text{prod}) - \sum \Delta H_{\text{sluč}}^{\circ} (\text{vých}) = \sum \Delta H_{\text{spal}}^{\circ} (\text{vých}) - \sum \Delta H_{\text{spal}}^{\circ} (\text{prod}), \quad (1.22.)$$

jejíž vysvětlení naleznete na následujícím obrázku 1.3.



Obr. 1.3. Schéma odvození výpočtu reakčního tepla z tepel slučovacích nebo spalných

K měření tepelného zabarvení reakcí se používají nejrůznější typy kalorimetrů. Nejjednodušším zařízením tohoto druhu je tzv. Dewarova nádoba (kterou může být termoska). Ta je vhodná pro měření reakčního tepla reakcí v kapalném prostředí. Uvolněné teplo při reakci se spočítá z tepelné kapacity tohoto termostatu, kterou je možno kalibrovat pomocí elektrického topidla.

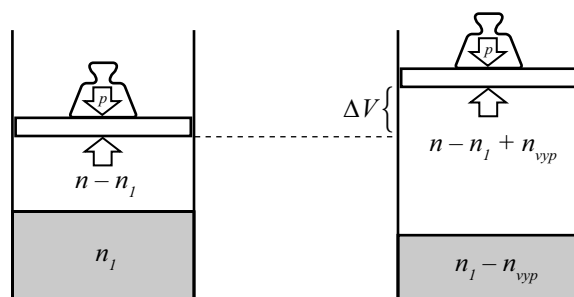
1.2.4. Závislost reakčního tepla na teplotě

Často potřebujeme určit reakční teplo reakce, která probíhá za jiné teploty než je teplota tabelovaná. Tento výpočet je možno provést podle tzv. **Kirchhoffovy rovnice**. Pro nepříliš velký rozsah teplot můžeme považovat tepelné kapacity za konstanty a použít integrovanou formu pravé straně rovnice 1.23.

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT = \Delta H_{T_1} + \sum_{\text{prod}} c_p \Delta T - \sum_{\text{vých}} c_p \Delta T. \quad (1.23.)$$

1.2.5. Tepelné zabarvení skupenských přeměn

Nejjednodušším termochemickým problémem je energetická bilance skupenské přeměny látky v jednosložkové soustavě za konstantního tlaku. Mějme v nádobě uzavřené pístem celkem n molů určité látky, z níž n_l molů je ve formě kapaliny a $(n - n_l)$ je ve formě plynu. Soustava je v tepelné i tlakové rovnováze. Snížíme-li nyní o diferenciál tlaku vnější tlak, dojde ke změně objemu a k dodatečnému vypaření kapaliny. Situace je zobrazená na obrázku 1.4.



Obr. 1.4. Izotermicko-izobarické vypařování kapaliny

Vypaří-li se v průběhu tohoto procesu n_{vyp} molů kapaliny za izotermicko-izobarických podmínek, kdy se nekoná jiná než objemová práce, je přijaté teplo využito pouze k vypaření kapaliny a ke změně objemu. Pro přijaté teplo q_p platí podle I. věty termodynamiky:

$$q_p = \Delta U - w_{\text{obj}} = \Delta U + p\Delta V.$$

V prvním přiblížení můžeme vzniklou páru považovat za ideální plyn, pro nějž platí rovnice 1.21.: $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$. Potom můžeme pro izobarické výparné teplo psát rovnost $q_p = \Delta U + \Delta nRT$. Bylo-li pro n_{vyp} molů vypařené kapaliny použito teplo ΔH , připadá na 1 mol:

$$\frac{\Delta H}{n_{\text{vyp}}} = \Delta H_{\text{vyp}}. \quad (1.24.)$$

Veličina ΔH_{vyp} se nazývá **molární výparné teplo** látky a vyjadřuje se v jednotkách $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Teplo, které soustava odevzdá, když se v ní 1 mol téže látky v plynném stavu přemění na kapalinu při téže teplotě, se nazývá **molární teplo kondenzační**. Podle I. termochemického zákona musí platit, že teplo výparné je stejně velké až na znamení jako teplo kondenzační, jsou-li obě tepla měřena za stejné teploty a tlaku:

$$\Delta H_{\text{vyp}} = -\Delta H_{\text{kond}}. \quad (1.25.)$$

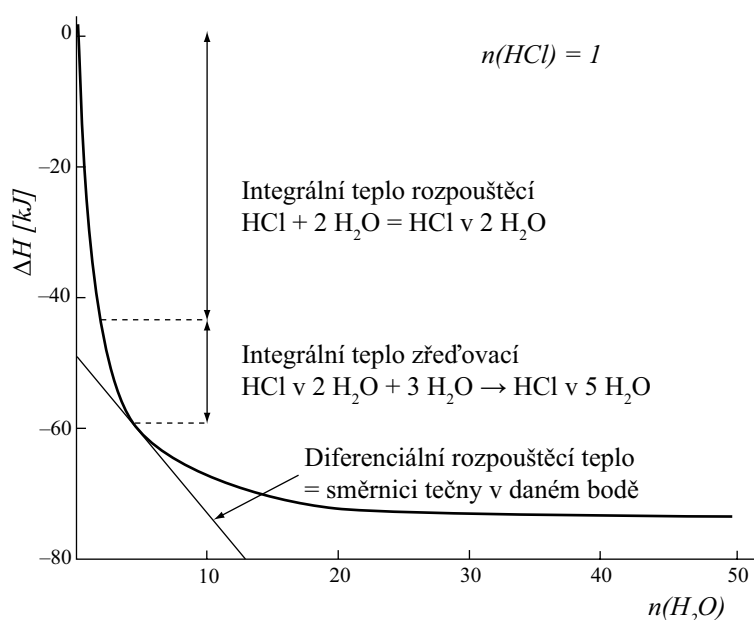
Podobné vztahy bychom mohli napsat i pro jiné fázové změny, skupenské teplo tání a tuhnutí, skupenské teplo sublimační a kondenzační nebo i tepla polymorfních změn. Pro sublimaci platí ještě jeden zajímavý vztah:

$$\Delta H_{\text{vyp}} + \Delta H_{\text{tání}} \cong \Delta H_{\text{subl}}, \quad (1.26.)$$

ze kterého je vidět, že pro vypaření 1 molu tuhé látky je třeba přibližně stejného tepla, jako k jeho roztavení a následnému vypaření.

1.2.6. Tepla rozpouštěcí a zřed'ovací

Rozpouštíme-li v tepelně izolované soustavě tuhou látku v kapalině, dochází ke dvěma, z hlediska tepelného zabarvení, protichůdným procesům. Soustava jednak teplo spotřebovává na uvolnění částic tuhé fáze z krystalové mřížky, jednak teplo uvolňuje jako důsledek solvatačních efektů (obalování částic molekulami rozpouštědla). Konečný tepelný efekt závisí na tom, který z těchto vlivů převáží. Prvním příkladem, kdy převažují tepelné ztráty z překonání mřížkové energie, je rozpouštění thiosíranu sodného, naopak mohutné uvolnění tepla pozorujeme při rozpouštění silně polárních látek v polárních rozpouštědlech (hydroxid sodný ve vodě). Rozpouštěcí teplo se, podobně jako reakční teplo nebo tepla skupenských přeměn, vztahuje na 1 mol látky. Jeho hodnota závisí na tom, zda se rozpouští látka v čistém rozpouštědle nebo v roztoku určité koncentrace.



Obr. 1.5. Závislost diferenciálního a integrálního rozpouštěcího tepla HCl ve vodě na stupni zředění

Termochemie definuje tzv. **diferenciální rozpouštěcí teplo**, které se rovná tepelnému efektu při rozpouštění 1 molu látky v takovém množství roztoku, že se jeho koncentrace změní jen o nekonečně malou hodnotu. Rozpustíme-li 1 mol látky v takovém množství čistého rozpouštědla, aby vznikl roztok daného složení, nazývá se příslušný tepelný efekt vztahený na 1 mol látky **integrální molární rozpouštěcí teplo**. Jeho hodnota se zvyšuje s množstvím přidaného rozpouštědla (se zředěním roztoku) a limituje k hodnotě známé jako **integrální molární teplo při nekonečném zředění**. Rozdíl dvou rozpouštěcích tepel se nazývá **integrální molární teplo zřed'ovací**.

1.2.7. Výpočet reakčního tepla z vazebných energií

Naše znalosti o vazebných energiích mezi atomy molekul jsou vypočítány ze spektroskopických a termochemických dat. Ukažme si, jak lze znalosti vazebných energií mezi atomy využít