

# Trocha termodynamiky ještě nikdy nikoho nezabila (s pravděpodobností 95 %)

*Studium tohoto podpůrného textu není k vyřešení úlohy B3 potřeba, slouží spíše k obohacení vašich znalostí o rovnovážných dějích, zvláště pak přechodech látek mezi různými fázemi.*

## O samovolnosti

Že vás slovo termodynamika děsí? Nebojte, budeme se držet pouze základních konceptů a vše si do detailů vysvětlíme. Termodynamika abstrahuje dění na molekulární úrovni do vlastností vystihujících soubor molekul jako celek. Abychom neztratili ponětí o tom, co se děje na molekulární úrovni, spojíme fenomenologický výklad s exkurzí do mikrosvěta. K pochopení mechanismů řídicích pohyb látek v jedné či více fázích se musíme nejdříve zastavit u samovolnosti.

První badatelé na poli termodynamiky zastávali názor, že samovolně probíhají ty děje, které jsou exotermní<sup>1</sup>, a tím pádem uvolňují energii (jejich pozorování této hypotéze odpovídala – hašení vápna, hoření dřeva ale i výbuch střelného prachu – to vše jsou exotermní reakce). Problém nastal ve chvíli, kdy byly objeveny endotermní reakce, které probíhaly samovolně.

Druhým „problémem“ bylo objevení zákona zachování energie. Energie nemohla jen tak vzniknout či se naopak ztratit. A co teď? Zaslouhou pánů Clausia a Carnota se zrodila veličina zvaná entropie. Novým kritériem samovolnosti se stalo dosažení maximální entropie, čili chaosu. Nakonec se vše stalo otázkou kombinatoriky – stav neuspořádaný je pravděpodobnější než stav uspořádaný, *that's all, folks!*

Zjednodušeně můžeme důsledky této teorie pro chemiky popsat následovně:

Činnost	Entropie
zahřívání	roste
chlazení	klesá
štěpení molekuly	roste
syntéza molekuly	klesá

## Volná energie

J. W. Gibbs poté vše převedl do známého kvantitativního vztahu:

$$G = H - TS \quad (1)$$

Kde  $G$  je volná (též Gibbsova) energie systému<sup>2</sup>,  $H$  je entalpie systému (teplo za konstantního tlaku),  $T$  je termodynamická teplota a  $S$  je entropie systému. Volná energie představuje maximální práci, kterou systém může vykonat, než dospěje do rovnováhy (stavu s maximální entropií). Vzhledem k tomu, že nelze zjistit absolutní hodnotu volné energie ani entalpie, ale pouze jejich rozdíly mezi dvěma stavy, často se setkáme s následujícím tvarem uvedené rovnice:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

<sup>1</sup>Samozřejmě po dodání aktivační energie.

<sup>2</sup>Systém je uvažovaná část objektivní reality, např. baňka s reakční směsí.

Uvedený vztah pro volnou energii platí za konstantní teploty a tlaku. Jedna věc možná nutí k zamyšlení: všechny ve vztahu uvedené veličiny se vztahují k uvažovanému systému, ale ne k jeho okolí. Aby však proces probíhal samovolně, musí růst entropie celku (systém + okolí). Zapomněl snad pan Gibbs na okolí?

Uvažujme, celková změna entropie je:

$$\Delta S = \Delta S_{system} + \Delta S_{okoli} \quad (3)$$

Entropie je definována Clausiem takto:

$$S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (4)$$

Kde  $Q_{rev}$  je teplo vyměněné při vratném ději, což je ideální průběh děje, při kterém systém prochází nespočtem malých změn, které jsou vratné (rozšlápnutí plechovky není vratný děj, tuhnutí vody ale například ano).

Po dosazení za entropii okolí dostáváme:

$$\Delta S = \frac{\Delta S_{system} + \Delta Q_{rev,okoli}}{T} \quad (5)$$

po vynásobení teplotou:

$$\Delta S T = \Delta S_{system} T + \Delta Q_{rev,okoli} \quad (6)$$

za předpokladu konstantního tlaku a vratného děje (definice entalpie):

$$\Delta Q_{rev,okoli} = -\Delta H_{system} \quad (7)$$

proto:

$$\Delta S T = \Delta S_{system} T - \Delta H_{system} \quad (8)$$

pokud celou rovnici vynásobíme -1, získáme na pravé straně známé výrazy:

$$-\Delta S T = \Delta H_{system} - \Delta S_{system} T \quad (9)$$

vidíme, že  $\Delta G = -\Delta S T$ :

$$\Delta G = \Delta H_{system} - \Delta S_{system} T \quad (10)$$

Finta tedy spočívá v nahrazení entropie okolí entalpií systému. Volná energie představuje záporně vzatou celkovou změnu entropie vynásobenou termodynamickou teplotou.

## Chemický potenciál

Celková volná energie je jedním z rozhodujících kritérií pro průběh chemických reakcí a klíčovým kritériem pro fázové přechody. Pro podrobnější studium těchto dějů je vhodné zavést ještě parciální molární volnou energii, známou také jako chemický potenciál  $\mu$ . Ten je definován takto:

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,p,n_j \neq i} \quad (11)$$

Chemický potenciál složky  $i$ ,  $\mu_i$ , vyjadřuje změnu volné energie při určitém (nekonečně malém, proto derivace) přídavku této látky. Můžeme si to představit tak, že při zvýšení počtu

molekul látky  $i$  v systému dojde k nárůstu vnitřní energie (energie vazeb, mezimolekulových interakcí, vibrací, rotací a tepelného pohybu). Součtem chemických potenciálů všech složek systému vynásobených jejich látkovým množstvím dostaneme opět celkovou volnou energii:

$$G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (12)$$

Pro fázové rovnováhy platí, že chemický potenciál látky je ve stavu rovnováhy stejný ve všech fázích.<sup>3</sup> Uveďme si ještě vztah pro hodnotu chemického potenciálu:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (13)$$

kde  $\mu_i^\circ$  je standardní chemický potenciál<sup>4</sup>,  $R$  univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota a  $a_i$  je aktivita látky, která je pro látky v roztoku rovna součinu koncentrace  $c_i$  a aktivitního koeficientu  $\gamma_i$ :

$$a_i = \gamma_i c_i \quad (14)$$

Aktivitní koeficient představuje korekci na neideální chování látek (způsobené mezimolekulovými interakcemi). Zároveň vyjadřuje relativní tendenci látky opustit danou fázi. Hodnota aktivitního koeficientu záleží na volbě standardního stavu.

## Fugacita

Nevýhodou chemického potenciálu je skutečnost, že není možné jej přímo experimentálně měřit. Proto Lewis už na počátku 20. století přišel s konceptem tzv. fugacity. Fugacita představuje snahu látky opustit fázi, ve které se vykytuje (z lat. *fugere* – utíkat). Je to analogie již zmíněné aktivity. Na fugacitu můžeme pohlížet jako na jakýsi idealizovaný parciální tlak (skutečná rovnost mezi fugacitou a parciálním tlakem nastává pouze v případech, kdy se pára chová jako ideální plyn). V rovnováze má látka ve všech fázích stejnou hodnotu fugacity. Pro různé fáze se fugacita vypočítá následovně:

Fáze	Vzorec pro fugacitu*
plyn	$f_i = \theta_i p_i$
směs plynů	$f_i = \theta_i x_i p$
kapalina, pevná látka	$f_i = \gamma_i p_i^*$
kapalná směs	$f_i = \gamma_i x_i p_i^*$

\* $f$  je fugacita,  $\theta_i$  je fugacitní koeficient,  $p_i$  je tlak látky  $i$ ,  $x_i$  je látkový (molární) zlomek,  $p$  je celkový tlak,  $\gamma_i$  je aktivitní koeficient a  $p_i^*$  je tlak nasycených par.

Fugacitní koeficient, stejně jako aktivitní koeficient, vyjadřuje relativní tendenci látky opustit danou fázi a jeho hodnota rovněž závisí na volbě standardního stavu. Pokud jako standardní stav zvolíme čistou kapalinu, bude fugacitní (aktivitní) koeficient v této čisté kapalině roven jedné<sup>5</sup>.

<sup>3</sup>Chemický potenciál si můžete představit jako analogii výšky vodního sloupce u spojených nádob.

<sup>4</sup>Podmínky standardního chemického potenciálu můžeme definovat dle vlastního uvážení (např. pro čistou látku nebo pro látku o látkové koncentraci 1 mol dm<sup>-3</sup> ve zvoleném rozpouštědle), použitou konvenci ale musíme při výpočtu dodržovat.

<sup>5</sup>Převrácená hodnota fugacitního (aktivitního) koeficientu se označuje jako fugacitní kapacita.

Fugacitu je možné převést na aktivitu vydělením tlakem, při kterém je definován standardní chemický potenciál. Pokud to provedeme a srovnáme s již dříve uvedeným vztahem výše, zjistíme, že místo koncentrace takto získáme látkový zlomek. Uvedené veličiny je samozřejmě možné vzájemně převádět. Při počítání s plyny nebo čistými látkami je výhodnější pracovat s látkovými zlomky, při práci se zředěnými roztoky zase s koncentracemi<sup>6</sup>.

Látkový zlomek převedeme na látkovou koncentraci následovně:

$$c_i = \frac{x_i}{V_m} \approx \frac{x_i}{V_{m,rozp}} = \frac{x_i \rho_{rozp}}{M_{rozp}} \quad (15)$$

kde  $V_m$  je molární objem roztoku. Pro zředěné roztoky stačí, když budeme uvažovat molární objem rozpouštědla (např. pro vodu  $0,018 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

## Odvození Raoultova a Henryho zákona

Podívejme se nyní na konkrétní příklady pohybu látek mezi různými fázemi. V předchozí části jsme se zmínili o fugacitě a jejích definicích. Tyto vztahy budou tvořit základ našich dalších úvah při studiu tékání látek. V životním prostředí málokdy narazíme na škodlivou látku v čisté podobě, nejčastěji látky těkají ze zředěného roztoku. Víme, že při rovnováze je fugacita stejná ve všech fázích, a proto můžeme psát:

$$f_{i,vzduch} = f_{i,roztok} \quad (16)$$

$$\theta_i p_i = \gamma_i x_i p_i^* \quad (17)$$

Za předpokladu ideálního chování plynu můžeme fugacitní koeficient zanedbat, dostáváme:

$$p_i = \gamma_i x_i p_i^* \quad (18)$$

Pokud by studovaná látka byla zastoupena v roztoku v majoritním množství (tvořila by rozpouštědlo), její aktivitní koeficient by byl blízko hodnotě 1 (za předpokladu, že standardní stav byl definován jako čistá látka). V takovém případě lze vztah upravit:

$$p_i = x_i p_i^* \quad (19)$$

A dostáváme Raoultův zákon. Jak už ale bylo řečeno, v životním prostředí takové stavy nejsou obvyklé (pokud nedojde k ekologické katastrofě). Nemůžeme si tedy dovolit aktivitní koeficient zanedbat, ale můžeme s ním provést jiný trik – prohlásit, že ve zředěných roztocích je  $\gamma_i$  konstantní. Společně s tlakem nasycených par čisté látky jej pak můžeme zahrnout do jedné konstanty:

$$p_i = H_i x_i \quad (20)$$

$$H_i = \gamma_i p_i^* \quad (21)$$

Dostáváme tak Henryho zákon, kde  $H_i$  je konstanta Henryho zákona, krátce Henryho konstanta. Často se také setkáme s tím, že Henryho konstanta je uváděna pro látkovou koncentraci ve vodě.

V literatuře je také možné narazit na převrácenou definici:

---

<sup>6</sup>Látkový zlomek má oproti koncentraci tu výhodu, že nezávisí na teplotě a tlaku, z tohoto důvodu se místo koncentrace v termodynamických výpočtech používá i molalita.

$$x_i = H_i p_i \tag{22}$$

Použitou definicí lze snadno odhadnout z jednotky Henryho konstanty.