

SKUPENSKÉ STAVY LÁTEK

(plasmatické), plynné, kapalné, pevné, (kvark-gluonové plasma).

Pevném skupenství Přitažlivé síly mezi částicemi udržují stálý tvar a objem, mechanická odolnost, relativně velká hustota, částice jsou pevně fixovány na určité polohy v krystalové nebo amorfni struktuře látky.

Kapalné skupenství. Přitažlivé síly mezi částicemi udržují konstantní objem, avšak tvar je již proměnlivý. Hustota kapaliny je stále značná, kap. jsou nestlačitelné.

Plynné skupenství je soudružnost částic již nepatrná, částice se pohybují nezávisle v celém prostoru, který mají k dispozici, a vymezený prostor rovnoměrně vyplňují. Hustota plynu je velmi malá, jsou lehce stlačitelné .

Skupenství plynné

Ideální plyn

Zjednodušený model ideálního plynu. Považujeme jak vlastní objem molekul tak i mezimolekulové síly za nulové. Stav plynu je charakterizován jednoznačně třemi veličinami: tlakem p [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$], teplotou T [K] a objemem V [m^3]. Pro teplotu T platí:

$$T = 273,15 + t$$

kde t je teplota v $^{\circ}\text{C}$.

◆*Zákon Boyle-Mariottův*: Za konstantní teploty je součin objemu a tlaku pro dané množství konstantní (děj izotermický).

$$pV = \textit{konst.} \quad [T = \textit{konst.}]$$

◆*Zákon Gay-Lussacův* : Za konstantního tlaku platí (děj isobarický):

$$V = V_0 (1 + \alpha t) \quad [p = \textit{konst.}]$$

kde α je koeficient teplotní roztažnosti (= 1/273,15), V je objem plynu při teplotě t a V_0 je objem plynu při teplotě $t = 0$ °C.

◆*Zákon Charlesův* : Za konstantního objemu platí (děj isochorický):

$$p = p_0(1 + \gamma t) \quad [V = \textit{konst.}]$$

kde γ je koeficient teplotní rozpínavosti (= 1/273,15), p je tlak při teplotě t a p_0 je tlak při teplotě $t = 0$ °C.

Stavová rovnice ideálního plynu

Uvedené tři zákony představují dílčí vztahy mezi proměnnými p , V , T . Jejich spojením dostáváme stavovou rovnici ideálního plynu.

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}$$

Tento poměr je konstantní (to plyne ze zákona Avogadrova) a rovná se R a nazývá se molární plynová konstanta .

Veličiny s indexem 0 (nula) charakterizují normální podmínky : $T_0 = 273,15$ K, $p_0 = 101,325$ kPa, $V_0 = 2,241 \cdot 10^{-2}$ m³mol⁻¹ (molární objem plynu). Po vyčíslení má konstanta R hodnotu 8,314 JK⁻¹mol⁻¹.

Stavová rovnice ideálního plynu má pro jeden mol, resp. pro n molů plynu tvar:

$$pV = RT \qquad pV = nRT$$

Z definice ideálního plynu plyne, že jednotlivé molekuly se nebudou vzájemně ovlivňovat ani ve směsi ideálních plynů. Každý plyn se chová ve směsi tak, jako by daný objem V zaplňoval sám. Platí:

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

kde n_i je látkové množství i -tého plynu a p_i je jeho parciální tlak (odpovídající objemu celé směsi). Celkový tlak je dán součtem těchto parciálních tlaků (¹):

$$p = \sum_i p_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i$$

Reálný plyn

Stavová rovnice

Reálné (skutečné) plyny se blíží ideálnímu chování při dostatečně vysoké teplotě a nízkém tlaku. Odchylky se projevují při expansi plynu do vakua nebo při zkapalňování plynů. Pro reálné plyny platí např. rovnice van der Waalsova (pro jeden mol, resp. pro n molů):

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

kde V_m je molární objem, a , b jsou konstanty charakteristické pro daný plyn a nezávislé na tlaku a teplotě.

Expanse do vakua

Při expansi plynu do vakua u reálných plynů je nutno překonat vnitřní mezimolekulové síly, což se projeví poklesem teploty plynu – Joule-Thomsonův efekt- lednička

Zkapalňování plynů

Reálné plyny můžeme zvyšováním tlaku a snižováním teploty zkapalnit dosáhneme-li jeho kritických hodnot, kritická teploty - T_k je nejvyšší teplota, při které lze plyn ještě zkapalnit, kritického tlaku p_k je tlak potřebný ke zkapalnění a kritického molárního objemu $V_{m,k}$ je molární objem plynu při kritických hodnotách tlaku a teploty. Superkritická media.

Skupenství kapalné

iontové kapaliny	(roztavené soli),
metalické kapaliny	(roztavené kovy)
molekulové kapaliny	(slabé mezimolekulové interakce).

Vypařování kapalin

Kapalina se vypařuje za každé teploty, ustavuje se dynamická rovnováha /výpar- kondensace/, je charakterizována **tlakem nasycené páry**. Jakmile tlak nasycené páry dosáhne tlaku okolí (běžně atmosférický tlak), pára se uvolňuje z celého objemu, nastává **var**, charakterizovaný teplotou varu.

Povrchové napětí kapalin

Povrch kapaliny se snaží zaujmout co nejmenší plochu. Kapalina se chová tak, jakoby její povrch byl pokryt pružnou membránou.

Jev je způsoben ovlivněním povrchových molekul přitažlivými silami molekul kapaliny.

Kvantitativní mírou je veličina *povrchové napětí* γ , což je vlastně povrchová energie kapaliny. Povrchové napětí závisí na teplotě, se stoupající teplotou jeho hodnota klesá.

Pokud se stýkají dvě kondenzované (kapalné nebo pevné) fáze, mluvíme o mezipovrchovém napětí.

Případy:

Kapalina povrch pevné látky nesmáčí (např. Hg na skle, voda na parafínu).

Kapalina povrch pevné látky smáčí (např. voda, ethanol na skle).

Analogické v kapiláře. Smáčivá kapalina postupuje směrem vzhůru, **kapilární elevace**, nesmáčivá kapalina klesá, **kapilární deprese**, Chování kapaliny v kapiláře má rozhodující význam při transportu vody v rostlinách.

Skupenství pevné

Částice tvořící pevné látky vytváří struktury.

látky krystalické - uspořádané v krystalové mřížce

látky amorfní - neuspořádané

O tom, zda vzniká krystalická nebo amorfní struktura rozhodují podmínky ochlazování. Při prudkém ochlazení, kdy kapalina ztuhne náraz jako celek, vzniká amorfní látka, při pomalém ochlazování nastává krystalizace.

Krystalická struktura látek

Chemické dělení krystalických struktur:

◆ *Molekulové* krystaly tvořeny molekulami fixovanými van der Waalsovými silami, např. krystalová struktura jódu (tvořená molekulami I₂). Charakteristika – nízké body tání, snadná rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech.

◆ *Iontové* krystaly jsou tvořeny kationty a anionty jsou poutány elektrostatickými silami. V pevném stavu nevedou elektrický proud (elektrolytem se stávají v tavenině). Charakteristika rozpustnost v polár. rozpouštědlech, relativně vysoké body tání, např. NaCl, CsCl.

◆ Krystaly s *kovovou vazbou* jsou tvořeny skeletem z kationtů kovu, mezi nimiž se volně pohybují elektrony. Vedou elektrický proud, jsou kujné a tažné, body tání jsou značně rozdílné.

◆ *Atomové* krystaly jsou vlastně obrovské prostorově uspořádané makromolekuly, u nichž jednotlivé atomy jsou vázány kovalentní vazbou. Mají vysokou teplotu tání, tvrdost a pevnost. Patří sem např. C (diamant).

◆ *Vrstevnaté* krystaly jsou složeny z vrstev atomů spojených kovalentními vazbami. Mezi vrstvami pak jsou vazebné síly podstatně slabší. Snadno se podél vrstev štípou. Patří sem např. C (grafit), CdI₂.

Isomorfie a polymorfie

Izomorfie vlastnost sloučenin podobné chemické struktury krystalizovat ve stejných krystalických modifikacích.

Příkladem jsou např. dvojice: NaNO_3 a CaCO_3 , KMnO_4 a BaSO_4 .

Polymorfie schopnost látky existovat v několika krystalických modifikacích. Např. CaCO_3 , který krystaluje jako šesterečný kalcit nebo kosočtverečný aragonit.

Alotropie je schopnost prvku vytvářet několik krystalických modifikací. Alotropní uhlík tvořící krychlový diamant nebo šesterečný grafit.

Tání a sublimace

Zahříváním pevné látky stoupá energie jejích částic a její teplota. Při dostatečném ohřevu může nastat změna skupenství, látka taje. Teplota, při níž je za daného tlaku pevná látka v rovnováze se svou kapalnou fází je *bod tání*.

Stejně jako u kapaliny je i nad pevnou látkou určitý tlak jejích par. Pokud tento tlak se vyrovná vnějšímu tlaku před bodem tání dané látky, říkáme, že látka *sublimuje*, tj. přechází z pevného skupenství přímo do skupenství plynného. Příkladem je např. jód, NH_4Cl .

CHEMICKÁ ENERGETIKA

se zabývá :

- přeměnami jednoho druhu energie v druhý
- směru průběhu fyzikálních a chemických procesů
- rovnováhami, ke kterým při nich dochází

Charakter klasické termodynamiky lze shrnout takto:

- existují základní termodynamické věty
- popisu dějů vychází z idealizovaného stavu, pro reálný stav hledá vhodné korekce
- popisuje kvantitativně soustavu, aniž uvažuje o její vnitřní struktuře popisuje soustavu jako celek
- neuplatňuje faktor času, určuje zda za daných podmínek je děj možný

Základní pojmy

Soustava je část prostoru vymezená skutečnými nebo myšlenými hranicemi. Soustavy se dělí dle různých hledisek:

- podle interakce s okolím:
 - ◆ izolovaná : nevyměňuje s okolím ani energii, ani hmotu
 - ◆ uzavřená : s okolím vyměňuje energii, ale ne hmotu (látku)
 - ◆ otevřená : s okolím vyměňuje i energii i hmotu (látku)
- podle fyzikálního stavu:
 - ◆ homogenní : vlastnosti soustavy jsou ve všech jejích částech stejné nebo se plynule mění. Soustava se skládá z jediné fáze
 - ◆ heterogenní : soustava se skládá z více homogenních oblastí - fází - vzájemně oddělených ostrým rozhraním, na kterém se vlastnosti mění skokem.

Stav soustavy : Stav soustavy je určen číselnými hodnotami *stavových veličin*. Tyto jsou:

◆ základní: *intenzivní* , nezávislé na hmotnosti soustavy a neaditivní (např. tlak, teplota, hustota, molární objem, ap.)
extenzivní, závislé na hmotnosti soustavy a aditivní (např. hmotnost, objem, energie, ap.)

◆ termodynamické funkce: nelze je přímo měřit, můžeme určit pouze jejich změny, nikoliv absolutní hodnoty. Jsou definovány pomocí základních stavových veličin (např. enthalpie, entropie, Gibbsova energie, ap.).

Termodynamický děj :

změna stavu = termodynamický děj (změna skupenství, chemická reakce, ap.). Hodnoty všech stavových veličin závisí pouze na stavu soustavy a nikoliv na cestě (způsobu), kterou bylo tohoto stavu dosaženo.

Standardní stav : výchozí - referenční - stav. Tento stav se označuje jako standardní a značí se horním indexem ⁰ (např. H⁰, S⁰, ap.). Pro standardní stav se nejčastěji volí tlak $p = 101,325 \text{ kPa}$, teplota $T = 298,15 \text{ K}$ (tedy 25 °C). V případě roztoku s.s. je jednotková aktivita všech jeho iontů.

První věta termodynamická

Vnitřní energie

Označuje ji U , závisí pouze na stavu soustavy a charakterizuje jej. Do pojmu vnitřní energie patří veškeré druhy energie spojené s uspořádáním soustavy.

Formulace věty

Podle zákona o zachování energie může soustava změnit svoji energii pouze tak, že ji buď předá nebo převezme od okolí.

$$\Delta U_{\text{soustava}} = \Delta U_{\text{okolí}}$$

$$\Delta U = Q + w$$

kde Q je energie tepelná a w je energie netepelná čili práce. Soustava práci koná, pak $-w$, soustava práci přijímá, pak $+w$.

Definice I. věty termodynamické.

:Energie soustavy se může změnit jen tak, že soustava ve formě tepla nebo práce nebo obojího vymění ekvivalentní energii se svým okolím.

Enthalpie

U chemické soustavy bývá zpravidla jedinou vnější působící silou vnější tlak. K jeho překonání koná soustava objemovou práci, která je dána:

$$-w = p(V_1 - V_2) = p\Delta V$$

a dále:

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

Mohou nastat dva případy:

◆děj probíhá za konstantního objemu. Potom platí:

$$\Delta V = 0 \quad -w = 0 \quad \Delta U = Q$$

Změna vnitřní energie je dána pouze vyměněným teplem.

◆děj probíhá za konstantního tlaku

$\Delta V \neq 0$	$-W \neq 0$	$\Delta U = Q - p\Delta V$
$Q = \Delta U + p\Delta V = \Delta H$		

stavová funkce, která se označuje jako enthalpie H a je rovna teplu vyměněnému soustavou za konstantního tlaku.

Termochemie

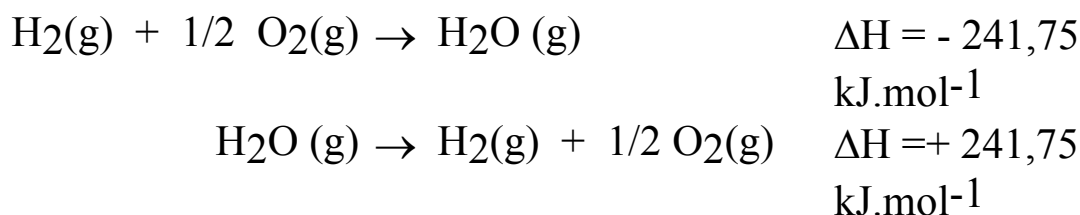
Termochemie se zabývá studiem tepelných jevů (reakčního tepla), jež provázejí chemické či fyzikální děje.

$Q > 0$ děj je endotermický, teplo (energii) je třeba dodat

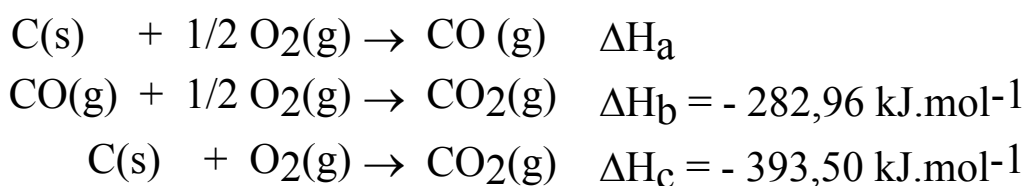
$Q < 0$ děj je exotermický, teplo (energie) je uvolněno.

Běžné chemické a fyzikální děje probíhají za konstantního tlaku, výměna tepla je spojena se změnou **enthalpie**. V termochemii platí dva zákony:

Reakční teplo při průběhu vratné chemické reakce zleva doprava a zprava doleva se za jinak stejných podmínek liší jen znaménkem .



Reakční teplo postupně prováděných reakcí, které vycházejí ze stejných výchozích látek a poskytují stejné produkty, je stejné bez ohledu na počet stupňů a charakter meziproductů.



Platí: $\Delta H_{\text{c}} = \Delta H_{\text{a}} + \Delta H_{\text{b}} \Rightarrow \Delta H_{\text{a}} = \Delta H_{\text{c}} + \Delta H_{\text{b}} = - 110,54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Rozlišujeme reakční tepla: *slučovací, spalná, rozpouštěcí, disociační, hydratační*, atd. Všechna tato tepla jsou vztahována na standardní stav a většinou i na jeden mol látky, tedy molární reakční tepla.

Druhá věta termodynamická

V přírodě probíhají procesy jen jedním směrem, se označují jako nevratné (irreverzibilní). Např. teplo přechází z tělesa teplejšího na těleso chladnější, plyn proudí z místa o vyšším tlaku na místa s nižším tlakem. Chceme-li směr těchto dějů obrátit, musíme soustavu ovlivnit vnějším zásahem.

Teplo nemůže samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

Druhá věta termodynamická rozděluje možné děje na a na ty, které nemohou probíhat samovolně, Zavádíme novou stavovou veličinu, která se nazývá *entropie S*, je mírou *samovolnosti* děje.

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

V izolované soustavě, platí:

$\Delta S = 0$ soustava je v rovnováze,

$\Delta S > 0$ probíhá samovolný děj,

$\Delta S < 0$ děj nemůže probíhat (za daných podmínek je neuskutečnitelný).

Entropie je také označována jako míra neuspořádanosti soustavy. Čím je soustava méně uspořádaná, tím má větší obsah entropie. Tak např. krystal látky je uspořádanější než vodný roztok látky. Rozpuštění látky je samovolný děj s růstem entropie.

Gibbsova energie

Pro chemické děje probíhající za konstantní teploty a tlaku. byla zavedena nová veličina, stavová funkce G označená jako **Gibbsova energie**.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Gibbsova energie je kritériem uskutečnitelnosti děje:

◆ $\Delta G < 0$: reakce za daných podmínek může proběhnout zcela samovolně, soustava může konat práci. Úbytek Gibbsovy energie označujeme též jako hnací sílu reakce.

◆ $\Delta G = 0$: reakce a tedy i soustava se nachází v rovnováze. Je-li soustava v rovnováze potom musí být $\Delta G = 0$.

◆ $\Delta G > 0$: reakce za daných podmínek je neuskutečnitelná. K umožnění jejího průběhu je třeba dodat práci.

(sama podmínka $\Delta G < 0$ nemusí vždy stačit k tomu, aby reakce proběhla za jakýchkoliv podmínek. $\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\Delta G = -228,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Termodynamika a živé systémy

Život a energie

Živá buňka užívá širokou paletu mechanismů pro tyto přeměny:

- ◆ chemická práce: buňka koná chemickou práci když syntetizuje látky s větším obsahem Gibbsovy energie než výchozí látky,- bílkoviny, polysacharidy, nukleové kyseliny, ap.

- ◆ mechanická práce: veškerý život je spojen s nějakou formou pohybu

- ◆ osmotická (koncentrační) práce: živé organismy se vyznačují poměrně ustálenými koncentracemi látek, jsou odlišné od obsahu látek v okolí. Příjem a výdej látek je spojen s potřebou energie.

- ◆ elektrická práce: nerovnoměrné rozdělení látek (iontů) v organismech, zvláště při oddělení biomembránami, vede ke vzniku rozdílů elektrického potenciálu- přenos nervového signálu- parejnk.

- ◆ regulační práce: buňka potřebuje energii pro regulaci a tvorbu uspořádaných systémů, což vede ke snižování entropie. Tyto děje ke svému průběhu potřebují energii.

Charakter biologických systémů

Z termodynamického hlediska je třeba si u živých organismů uvědomit některé zvláštnosti:

- ◆ každý živý systém je otevřenou soustavou (výměna živin a energie s okolím). Tato soustava se nachází ve stacionárním nerovnovázném stavu. K udržení tohoto stavu je třeba dodávat energii.

- ◆ biochemické děje probíhají v organismech vždy v návaznosti, vytvářejí se reakční řetězy, vznikají speciální cykly. To umožňuje např. maximální využívání chemické energie, zabraňuje hromadění toxických látek, ap.

- ◆ změny stavových veličin p , T , V jsou v živých soustavách většinou nepatrné. Pro vysoce vyvinuté organismy (člověk) je stálost teploty a tlaku (především osmotického) v buňkách nezbytnou podmínkou jeho existence.

Biologické systémy a termodynamické věty

První věta platí u všech organismů. Živý objekt přijímá energii, a to buď světelnou (fototrofní organismy) nebo chemickou (chemotrofní organismy) z okolí a přeměňuje ji na formy potřebné k dalšímu životu. Nadbytek energie buď ukládá nebo uvolňuje do okolí.

U jednotlivých dílčích dějů může entropie klesat, a to tehdy, když je tento pokles vyrovnáván poklesem enthalpie, tj. když platí: $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Je nutná výměna entropie s okolím. V přírodě jako celku sice dochází k růstu entropie (tendence k nižší neuspořádanosti soustav), avšak tato tendence je kompenzována tokem sluneční energie.

REAKČNÍ KINETIKA

Zabývá se rychlostí a způsobem, jakým chemické reakce probíhají. zavádí do úvah o průběhu chemické reakce čas.

Sledováním průběhu chemické reakce na úrovni atomárně molekulových změn je předmětem studia reakčního mechanismu. Hledáme souvislost mezi strukturou reagujících částic a mechanismem vazebných změn, tedy způsob, jakým reakce probíhá.

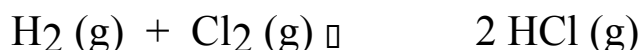
Chemické reakce můžeme třídit podle

- stavu reakční soustavy,
- reagujících částic,
- mechanismu,
- průběhu

Třídění chemických reakcí

a) podle stavu reakční soustavy rozlišujeme

◆ homogenní reakce: probíhá v jedné fázi, např.



◆ heterogenní reakce: probíhá na rozhraní dvou fází, rychlost reakce je ovlivňována i transportem látek v oblasti fázového rozhraní, např.

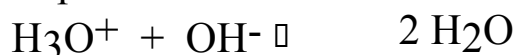


b) podle reagující částice:

◆ molekulové reakce: reagují molekuly, např.



◆ iontové reakce: reagují ionty. Takto probíhá většina anorganických reakcí ve vodných (či jiných polárních) rozpouštědlech i řada reakcí organických, např. neutralizace



◆ radikálové reakce: reagují radikály, tj. částice s nepárovým elektronem, např.

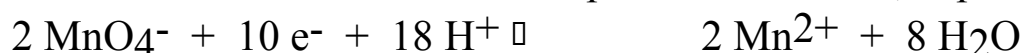


c) podle přenášené částice:

◆ acidobasické reakce : dochází k přenosu protonu, resp. H^+ iontu, např.



◆ redoxní reakce : dochází k přenosu elektronů, např.



◆ koordinační reakce : dochází k přenosu atomů nebo skupin,

např.



d) podle mechanismu:

◆ substituční (vytěsňovací) reakce : nastává náhrada (substituce) jednoho atomu jiným, např.



◆ adiční (skladné) reakce : atomy nebo molekuly vytvářejí nové vazby, např.



◆ eliminační (rozkladné) reakce : nastává odštěpení části molekuly nebo její rozklad, např.

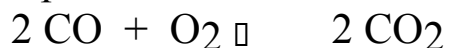


◆ konverzní reakce (podvojný rozklad) : dochází k vzájemné výměně atomů nebo skupin, např.



e) podle průběhu :

◆ izolované reakce : v soustavě probíhá pouze jedna reakce, např.

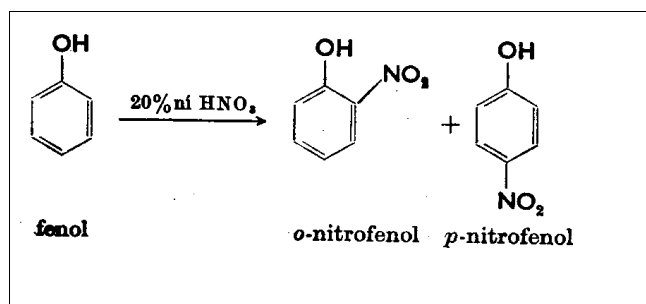


◆ simultánní (současné) reakce : v soustavě probíhá současně více reakcí. Dělí se na:

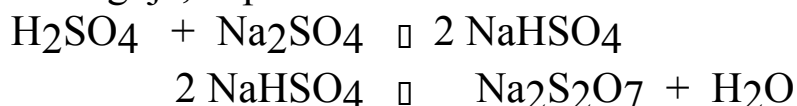
zvratné, tj. takové, které jsou schopny probíhat oběma směry. Jsou to všechny reakce, které dosáhnou rovnovážného stavu, např.



bočné, tj. takové reakce, při kterých výchozí látky mohou reagovat za vzniku různých produktů, např.



následné, tj. takové, kdy nejprve vznikne meziproduct a ten teprve dále reaguje, např.



Vybrané složitější reakce

Řetězové reakce

Řetězové reakce jsou typem následné radikálové reakce. Radikály mají nepárový nevázaný elektron a většinou velký obsah energie a tedy vysokou reaktivitu.

- ◆ první fázi je iniciace, kdy dochází ke vzniku volných radikálů, např. UV-zářením (fotochemicky) nebo využitím látek snadno se štěpících na radikály.

- ◆ v druhé fázi, propagaci, pak vzniklé radikály reagují s neradikálovými molekulami přítomnými v reakční soustavě za vzniku jiných radikálů, které pak dále reagují. Tento děj probíhá cyklicky. Počet cyklů udává délku vzniklého řetězce.

- ◆ v závěrečné fázi, terminaci, je vznik dalších radikálů ukončen. To může být způsobeno buď vyčerpáním výchozích látek, nebo spojením dvou radikálů nebo deaktivací radikálu, např. na stěně reakční nádoby. Důsledkem je ukončení propagace a zastavení řetězové reakce.

Radikálovými polymeracemi vznikají makromolekulární látky.

Fotochemické reakce

Reakce vyvolané absorpcí elektromagnetického záření jsou reakce fotochemické, spočívá v interakci molekuly a fotonu

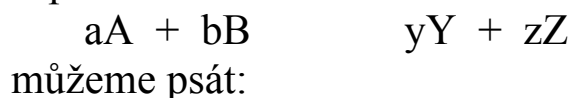


kde A^* je fotoaktivovaný (vzbuzený) stav molekuly A. Tento děj je označován jako primární fotochemický děj. Následně pak dochází k sekundárnímu ději, kdy nastává oslabení chemických vazeb v molekule A a k zahájení chemické reakce. Energie záření musí být větší než je energie chemické vazby, což odpovídá $\lambda < 600 \text{ nm}$.

Mezi fotochemické děje řadíme iniciace řetězových reakcí, fotografický proces, fotosyntézu a celou řadu dějů probíhajících v atmosféře (např. vznik smogu, reakce ozónu a freonů).

Rychlost chemické reakce

Chemickou reakci charakterizuje její rychlost. Pro chemickou reakci zapsanou rovnicí:



$$w = -\frac{1}{a} \frac{dn(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn(B)}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dn(Y)}{dt} = \frac{1}{z} \frac{dn(Z)}{dt}$$

Rychlost chemické reakce je časový úbytek látkového množství výchozí látky nebo časový přírůstek látkového množství produktu reakce dělený příslušným stechiometrickým koeficientem.

V homogenní soustavě za konstantního objemu, v jednotkovém objemu je rychlost reakce dána časovou změnou koncentrace dělenou příslušným stechiometrickým koeficientem.

$$c(i) = \frac{n(i)}{V_s}$$

$$v = \frac{w}{V_s} = -\frac{dc(A)}{adt} = -\frac{dc(B)}{bdt} = \frac{dc(Y)}{ydt} = \frac{dc(Z)}{zdt}$$

Rychlost reakce můžeme vyjádřit i jinak. K tomu, aby proběhla chemická reakce, musí se látka A setkat s látkou B. Pravděpodobnost takového setkání (srážky) bude tím větší, čím větší bude koncentrace reagujících látek. Čím větší bude pravděpodobnost srážky, tím větší bude i rychlost reakce.

Rychlost chemické reakce je přímo úměrná koncentraci reagujících látek.

$$v = k(c(A))^a (c(B))^b$$

kde k je rychlostní konstanta reakce a $c(A)$, $c(B)$ jsou okamžité koncentrace reagujících látek.

▣ Závislost rychlosti reakce na teplotě

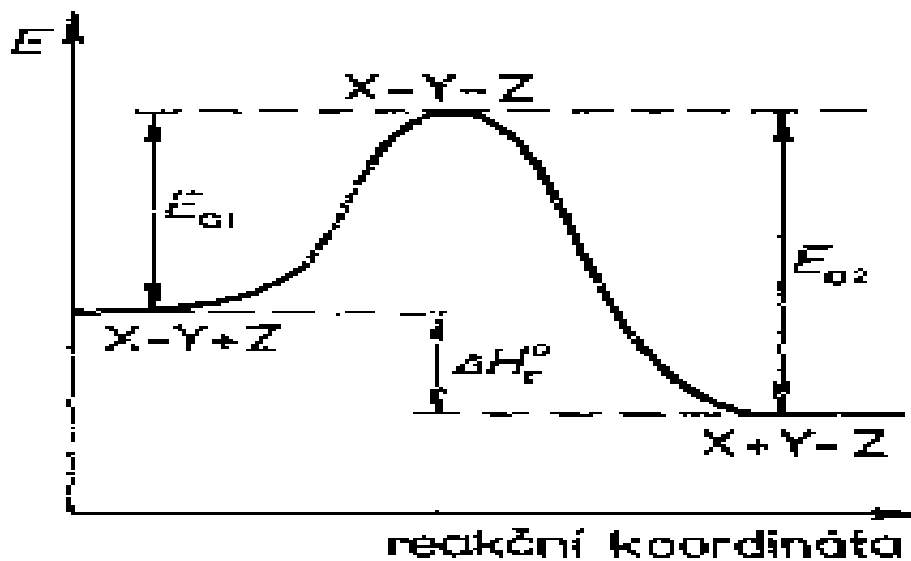
Z experimentálních dat bylo zjištěno, že rychlostní konstanta a tím i rychlost reakce závisí na teplotě. Podle empirického pravidla platí, že zvýšení teploty o 10 °C přivodí zvýšení reakční rychlosti dva až třikrát, ARRHENIUS, odvodil rovnici:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

kde k je rychlostní konstanta, A je frekvenční faktor, E_a aktivační energie reakce (tuto energii musíme dodat, aby reakce byla zahájena), R je molární plynová konstanta a T je teplota

Teorie aktivovaného komplexu

Arrheniovu rovnici můžeme interpretovat i takto. Reakce je zahájena, je-li jí dodána větší energie než odpovídá aktivační energii reakce. Tato energie je využita k tvorbě meziprojektu, aktivovaného komplexu, který má určité složení a je relativně nestabilní, takže se rychle rozpadá buď zpět na výchozí látky nebo na produkty.



Průběh reakce (reakční koordináta)

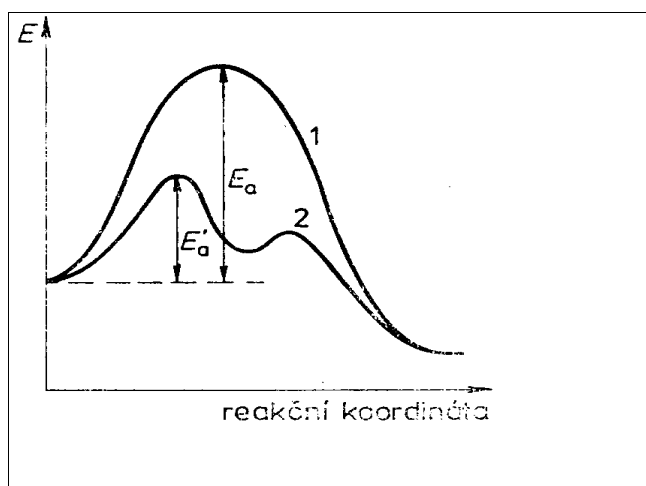
Katalýza a inhibice

Vedle teploty, tlaku a koncentrace reagujících látek ovlivňuje rychlost reakce i přítomnost dalších látek. Jestliže se rychlost reakce v přítomnosti určité látky zvýší, pak se jedná o katalýzu a daná látka je katalyzátorem, jestliže se rychlost reakce sníží pak se je to inhibice a látka je inhibitor.

Katalýza

Dvě látky, A a B, spolu reagují za vzniku látky AB. Přidáme-li katalyzátor K, bude průběh následující:





Reakční koordináta nekatalyzované (1) a katalyzované (2) reakce

Katalyzátor se reakcí nespotřebovává, je využit pouze k tvorbě meziprojektu AK, jehož vznik vyžaduje menší aktivační energii než reakce mezi látkami A a B. Vzniklý meziprojekt se dále rozpadá na produkt reakce a regeneruje se katalyzátor. Aktivační energie reakce v přítomnosti katalyzátoru je nižší, reakce probíhá rychleji.

Z hlediska stavu reakční soustavy rozlišuje katalýzu homogenní (katalyzátor je přítomen ve stejné fázi jako reagující látky) nebo heterogenní (katalyzátor je v jiné fázi než reagující látky, např. na pevném nosiči).

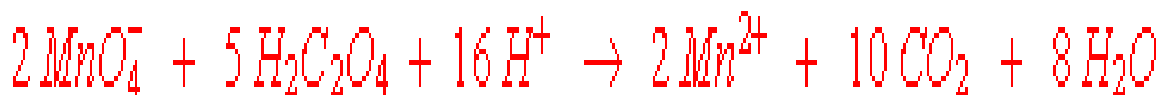
Z hlediska průběhu katalyzované reakce rozlišujeme:

◆ selektivní katalýzu : ze všech reakcí, které mohou v reakční soustavě probíhat, selektivní katalyzátory podporují pouze jednu z nich a ostatní potlačují. Významnými selektivními katalyzátory jsou enzymy. Z anorganických reakcí lze jako příklad uvést:





◆ autokatalýzu : katalyzátorem reakce jsou její vlastní produkty. Zpočátku rychlost reakce, kdy koncentrace katalyzátoru v reagující soustavě je malá, je nízká, po určité době dosahuje svého maxima a poté opět klesá v důsledku úbytku výchozích látek. Příkladem je:



▣ Inhibice

Inhibice je proces, kdy dochází ke zpomalení reakce. To je způsobeno přítomností látek označovaných jako inhibitory. Jejich působení neprobíhá jednotným mechanismem (jak je tomu u katalyzátorů), ale případ od případu se liší. Inhibitor se průběhu reakce účastní a mění se. Mohou to být např. látky snadno reagující s radikály a terminující řetězové reakce nebo látky ovlivňující elektrochemické reakce na povrchu kovu (protikoroziční inhibitory). Zvláště významné jsou inhibitory enzymatických reakcí.

CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

Guldberg - Waagův zákon, rovnovážná konstanta

Při chemické reakci, probíhá příslušný děj tak dlouho, pokud se neustaví rovnovážný stav.

Mějme vratnou chemickou reakci:



Pro její rychlost zleva doprava platí:

$$v_1 = k_1 (c(A))^a (c(B))^b$$

Pro její rychlost zprava doleva pak:

$$v_2 = k_2 (c(Y))^y (c(Z))^z$$

Za rovnováhy platí:

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [Y]^y [Z]^z$$

Za rovnováhy platí:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[A]^a [B]^b}$$

kde $[A]$, $[B]$, $[Y]$ a $[Z]$ jsou rovnovážné koncentrace. Tento vztah je matematickým vyjádřením zákona Guldberg-Waagova, jehož definice zní:

Podíl součinu rovnovážných koncentrací produktů (umocněný na příslušné stechiometrické koeficienty) a součinu rovnovážných koncentrací výchozích látek (umocněný na příslušné stechiometrické koeficienty) je za daných podmínek konstantní. Konstanta se nazývá rovnovážná koncentrační.

Rovnováha má dynamický charakter.

Ovlivnění chemické rovnováhy změnou podmínek

princip pohyblivé rovnováhy :

Porušení rovnováhy vnějším zásahem vyvolá děj, který bude směřovat ke zrušení účinku tohoto vnějšího zásahu.

Vliv teploty

Zvýšení teploty posunuje rovnováhu ve směru endotermické přeměny, snížení teploty ve směru exotermní přeměny.

Vliv tlaku

Zvýšení tlaku podporuje reakci, při níž se pro plynné složky zmenšuje objem, snížení tlaku podporuje reakci, při níž se objem zvyšuje.

Př: průběh syntézy amoniaku z prvků.



Vliv počátečního složení

Zvýšení koncentrace v reakční soustavě podporuje průběh takové reakce, kterou se přidaná látka spotřebovává a naopak. Více produktů -jedna z výchozích látek je v nadbytku nebo (a současně) je jeden z produktů z reakční směsi odstraňován.



Disperzní soustavy

Rozdělení disperzních soustav

Rozptýlením jedné látky ve druhé látce vzniká heterogenní nebo homogenní soustava. Rozptýlená látka je dispergovaná fáze, prostředí, ve kterém je rozptýlena je disperzní prostředí. Podle *disperzního prostředí* se disperzní soustavy dělí na:

- ◆ plynné, např. aerosol (tuhé částice v plynu jsou dýmy, kapalně v plynu jsou mlhy)
- ◆ kapalně, např. suspence (hrubé tuhé částice v kapalině), emulze (kapalina v kapalině), pěny (plyn v kapalině), roztoky
- ◆ tuhé (slitiny kovů)

Podle *velikosti dispergovaných částic* se disperzní soustavy dělí na:

- ◆ hrubé disperse, které obsahují částice větší než 1000 nm. Částice jsou rozeznatelné pouhým okem nebo mikroskopem, lze je oddělovat běžnou filtrací

- ◆ koloidní roztoky, které obsahují částice velikosti 1 až 1000 nm. Opticky jsou rozeznatelné jen ultramikroskopem, oddělit od disperzního prostředí je lze membránami. Jsou to roztoky vysokomolekulárních látek nebo roztoky obsahující asociáty velkých molekul. Tyndallův efekt.

- ◆ pravé roztoky, které obsahují částice do 1 nm. Opticky jsou nerozeznatelné, membránami procházejí beze změn. Obsahují buď malé neutrální molekuly (roztoky neelektrolytů) nebo malé ionty (roztoky elektrolytů).

Pravé roztoky

Pravý roztok (dále jen roztok) je homogenní soustava dvou nebo více látek. Vzniká rozpouštěním.

Dispergovaná látka se označuje jako rozpuštěná látka, v roztoku je v relativním nedostatku.

Disperzní prostředí se označuje jako rozpouštědlo, v roztoku je v relativním nadbytku.

Rozpouštění - dva typy:

◆ rozpuštěná látka má nepolární nebo slabě polární kovalentní vazbu, vzájemné interakce rozpouštědlem jsou pouze slabé van der Waalsovy síly. Roztok je elektricky nevodivý, např. glukosa ve vodě, ap.

◆ rozpuštěná látka je iontovou sloučeninou nebo sloučeninou s výrazně polárními kovalentními vazbami, roztok obsahuje ionty, roztok je roztokem elektrolytu. Příklad: NaCl ve vodě, HCl ve vodě, kyselina sírová ve vodě, ap. Rozpadem původní struktury látky na její ionty se označuje jako *elektrolytická disociace*. Roztok je elektricky vodivý.

Ideální a reálný roztok, aktivita

Obdobně jako u plynů zavádíme i u roztoků pojem ideálního roztoku. Je to roztok v němž se jednotlivé částice vzájemně neovlivňují. Pomocí pojmu aktivita můžeme ideální roztok definovat takto:

Ideální roztok je roztok, v němž aktivity všech složek se rovnají jejich koncentracím.

Ve zředěných roztocích jsou vzájemné interakce mezi částicemi zanedbatelné, a proto je můžeme považovat za ideální.

Aktivita a nikoliv koncentrace je mírou reálného chování látek v roztoku.

Rozpustnost látek

Látka se rozpouští tak dlouho, pokud roztok není nasycen - maximální rozpustnosti látky za daných podmínek. Rozpustnost látky je dána rozpouštědlem, teplotou, u plynů tlakem, (příp. přítomností jiných látek.)

Rozpouštění je provázeno změnou energie, tzv. rozpouštěcí enthalpie je-li kladná, je rozpouštění endotermický děj, dochází ke snížení teploty vznikajícího roztoku. Je-li záporná, děj je exotermický, vznikající roztok se silně zahřívá.

Z hlediska kvalitativního platí, že vzájemně se mísí (rozpouští) látky s přibližně stejnou polaritou vazeb. Polární látky se dobře rozpouští v polárních rozpouštědlech (např. voda, methanol, ethanol, aceton), nepolární látky v nepolárních rozpouštědlech (např. chlorid uhličitý, benziny).

Rozpustnost vybraných skupin látek ve vodě

◆ oxidy : rozpustné jsou oxidy silně kyselé (oxidy nekovů, Mn_2O_7 , CrO_3 - s vodou poskytují příslušné kyseliny), oxidy silně basické (oxidy alkalických kovů, kovů alkalických zemin, Tl_2O - s vodou tvoří silné hydroxidy). Ostatní oxidy (amfoterní oxidy, oxidy se slabými acidobasickými vlastnostmi, polymerní oxidy) jsou nerozpustné.

◆ hydroxidy : rozpustné jsou pouze silně basické hydroxidy, tj. hydroxidy alkalických kovů, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ a TlOH . Ostatní jsou nerozpustné.

◆ fosforečnany, uhličitany, siřičitany : rozpustné jsou pouze soli alkalických kovů s výjimkou solí Li. Soli Li a ostatních kovů jsou omezeně rozpustné nebo nerozpustné. Rozpustnost hydrogensolí je však značně vyšší.

◆ halogenidy : jsou většinou dobře rozpustné, výjimku tvoří fluoridy Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, dále AlF_3 , FeF_3 , CrF_3 , PbF_2 a ostatní halogenidy Ag, Cu, Hg, Pb a Tl^{I}

◆ sulfidy : všechny sulfidy s výjimkou sulfidů alkalických kovů a kovů alkalických zemin jsou nerozpustné. Některé (např. Al_2S_3) se však vodou rozkládají

◆ dusičnany, dusitany, octany, chloristany a chlorečnany: většiny kovů jsou ve vodě rozpustné

◆ sírany : většinou jsou dobře rozpustné s výjimkou nerozpustných BaSO_4 , SrSO_4 a PbSO_4 a omezeně rozpustných CaSO_4 , Ag_2SO_4 a Hg_2SO_4 .

◆ sloučeniny alkalických kovů a amonia : jsou většinou dobře rozpustné. Výjimku tvoří některé sloučeniny, např. $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, KClO_4 , $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.

Rozpustnost plynů v kapalinách

Při styku plynu s kapalinou se plyn rozpouští v kapalině tak dlouho dokud se neustaví mezi oběma fázemi rovnováha. Rozpustnost plynu ovlivňují tři faktory:

◆ chemická povaha plynu a kapaliny : plyn s kapalinou buď reaguje (jeho rozpustnost je značná) nebo s kapalinou nereaguje (rozpustnost je malá).

◆ teplota : Až na výjimky zvyšování teploty rozpustnost plynu potlačuje.

◆ tlak : obecně platí, že množství rozpuštěného plynu roste s jeho tlakem. Pro plyny, které s kapalinou nereagují (např. kyslík ve vodě), platí **HENRYHO** zákon:

Množství plynu rozpuštěné v objemové jednotce kapaliny, se kterou plyn nereaguje, je za konstantní teploty přímo úměrné jeho tlaku nad roztokem.

$$x(B) = k_B p_B$$
$$p_B = (k_H)_B x(B)$$

kde $x(B)$ je molární zlomek rozpuštěného plynu, p_B je tlak nad roztokem, k_B je absorpční koeficient plynu, $(k_H)_B = 1/k_B$ je Henryho konstanta (je vyjádřena v jednotkách tlaku).

Pokud se nad kapalinou nachází směs plynů, potom rozpuštěné množství každého z nich závisí na příslušné (jednotlivé) Henryho konstantě a na parciálním tlaku daného plynu. To má důsledky zajímavé i z biologického hlediska. Tak např. zatímco ve vzduchu je poměr dusíku ke kyslíku zhruba 4:1, činí tento poměr ve vodě jen 2:1. Větší množství kyslíku v provzdušněných vodách významně ovlivňuje život v nich.

Koligativní vlastnosti roztoků

Některé vlastnosti roztoků závisí pouze na počtu základních částic dispergované fáze (tedy rozpuštěné látky) v daném objemu rozpouštědla. Nezávisí tedy na velikosti, hmotnosti, tvaru a chemické podstatě těchto částic. Takovéto vlastnosti se nazývají koligativní. Raoultův zákon a jeho důsledky, difuze a osmotický tlak.

Raoultův zákon

Za dané teploty je kapalina v rovnováze se svojí parou (plynnou fází), což se projevuje určitým tlakem těchto par. Je-li v rozpouštědle rozpuštěna netěkavá látka, dochází ke snížení tlaku par, protože část povrchu kapalného roztoku je obsazena molekulami netěkavé látky, množství těkajících molekul rozpouštědla je menší.

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} = x(B)$$

kde p_0 je tlak páry nad čistým rozpouštědlem

p je tlak páry nad roztokem

$x(B)$ je molární zlomek rozpuštěné netěkavé a nedisociující látky.

Relativní snížení tlaku nasycených par nad roztokem netěkavé a nedisociující látky je při dané teplotě rovno molárnímu zlomku rozpuštěné látky.

Důsledkem snížení tlaku par je zvýšení bodu varu roztoků a snížení jejich bodu tuhnutí.

Snížení bodu tuhnutí u roztoků má velký význam pro živé organismy. V buňkách se v podstatě vyskytují vodné roztoky nejrůznějších látek. Tyto roztoky mají tedy nižší body tuhnutí oproti čisté vodě. To umožňuje např. rostlinám lépe odolávat mrazu. Některé rostliny mají mechanismy, kterým mohou koncentrace látek v buněčné šťávě zvýšit a tak zvýšit svoji odolnost proti mrazu (²).

²Příkladem může být reakce brambor. Při snižování teploty dochází u brambor ke štěpení škrobu, tím vznikají jednoduché sacharidy, rozpustné ve vodě, zvyšuje se koncentrace buněčných roztoků a tím i odolnost proti mrazu. Důsledkem však je sladká chuť brambor (v samostatných hlízách neprobíhá resyntéza škrobu).

Difuze

Podstatou difuze je samovolné vyrovnávání koncentrace látky v celém objemu roztoku, např. při rozpouštění. D je uskutečňována látkovým tokem, jehož směr je opačný proti směru koncentračního spádu. Rychlost difuze je dána difusním tokem J :

$$J = -D \frac{\Delta c(B)}{\Delta x}$$

kde D je difusní koeficient Míchání snižuje tloušťku difusní vrstvy.

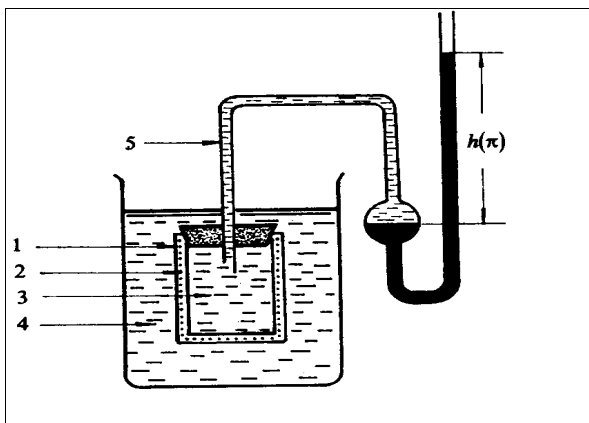
Difuze je významná při pohybu látek uvnitř buněk a při látkové výměně. Podílí se též na příjmu živin z půdy a na jejich dalším transportu.

Osmosa a osmotický tlak

Je-li roztok je od čistého rozpouštědla oddělen polopropustnou neboli semipermeabilní membránou (propouští pouze molekuly rozpouštědla, nikoliv však molekuly rozpuštěné látky). Nastane samovolné zředování roztoku, osmosa. Chceme-li osmose zabránit, musíme proti ní působit tlakem, osmotickým tlakem π , pro který platí (analogicky s ideálním plynem):

$$\pi V = n(B)RT$$

$$\pi = c(B)RT$$



Obrázek 9.2: K definici osmotického tlaku.

(1, 2 - nádoba s polopropustnou membránou, 3 - roztok, 4 - rozpouštědlo, 5 - rtuťový manometr, h - výška sloupce Hg)

V biologických systémech, v živých objektech, je celá řada různých membrán o rozdílené propustnosti. Velká část z nich se chová jako semipermeabilní membrány. Probíhají tedy u nich osmotické děje. Tyto děje se týkají vlastně každé buňky. Mohou nastat tři případy:

◆ osmotický tlak buňky je stejný jako osmotický tlak jejího okolí. Pak hovoříme o isotonických prostředích, osmosa se neprojeví. Např. 0,9 % NaCl je isotonický pro červené krvinky

◆ osmotický tlak buňky je menší jako osmotický tlak okolí. Okolí je hypertonické. Důsledkem je difuze rozpouštědla z buňky do okolí, buňka se bude smršťovat, nastává plasmolýza

◆ osmotický tlak buňky je větší než osmotický tlak okolí. Okolí je hypotonické. Důsledkem je difuze rozpouštědla z okolí do buňky, buňka se bude zvětšovat, napínat, až praskne, nastává plasmoptýza (³).

Určité napětí buňkové stěny je pro rostlinu účelné. Toto napětí se označuje jako turgor. Turgor podmiňuje pevnost a pružnost mladých (nezdřevnatělých) pletiv. Za sucha se snižuje, rostlina vadne, za mokra se obnoví. Odumřelá pletiva nemají turgor, jsou zvadlá.

Osmotický tlak se podílí také na sání vody, resp. roztoků živin přes kořeny. Čím je osmotický tlak buněk vyšší oproti půdního roztoku, tím větší je hnací síla sání a naopak (⁴).

³Např. praskání plodů třešní, meruněk za deštivého počasí.

⁴V přehnojených půdách může tedy rostlina trpět nedostatkem živin

Koligativní vlastnosti elektrolytů

Při výkladu koligativních vlastností bylo vždy zdůrazňováno, že uváděné vztahy platí pro nedisociované látky (neelektrolyty). Chceme-li tyto vztahy použít i pro elektrolyty je třeba zavést van't Hoffův korekční faktor i , pro který platí:

$$i = 1 - \alpha + \nu\alpha$$

kde α je stupeň disociace (viz dále)

ν je počet částic disociací vzniklých

Obecně platí: $i = 1$, látka se rozpouští beze změn

$i > 1$, látka disociuje

$i < 1$, látka asociuje.

Tímto faktorem se násobí pravé strany rovnic uvedených výše v této podkapitole.

Koloidní roztoky

Roztoky, které obsahují částice velikosti 1 - 1000 nm, se označují jako koloidní. Vzniklá koloidní suspence bývá označována jako sol.

Pokud se dispergovaná fáze (látka) sama od sebe rozptyluje v disperzním prostředí (rozpouštědle) jedná se o *sol lyofilní*. Sem patří roztoky makromolekulárních látek, např. roztoky bílkovin, nukleových kyselin, polysacharidů ve vodě. Svoji stabilitou připomínají pravé roztoky. Jejich charakteristickou vlastností je schopnost tuhnout na kompaktní, měkkou elastickou hmotu, označovanou jako gel. Je to vlastně síťovitá struktura rozpuštěné látky, která v sobě uzavírá velké množství rozpouštědla. Typickým příkladem jsou želatina, agar-agar, ap.

Pokud je dispergovaná fáze v rozpouštědle nerozpustná a koloidní roztok vzniká umělým (nuceným) rozptýlením, jedná se o *sol lyofobní*. Sem patří soli vzácných kovů, sulfidů, ap. Stabilita lyofobních solů je relativně nízká, lze je snadno rozrušit.

Částice solů mají elektrický náboj a velký povrch. To je příčinou jejich velké sorpční schopnosti, zadržují především ionty opačného náboje (⁵). Ztrátou náboje (promýváním roztoky elektrolytů) dojde ke

⁵To se využívá v analytické chemii, např. při vybarvování hydroxidů kovů organickými barvivy

zrušení koloidního stavu. Při přidání opačně nabitých iontů dochází ke koagulaci, vznikají až hrubé disperse.

Elektrolyty a jejich disociace

Roztoky elektrolytů vznikají rozpouštěním iontových látek nebo látek s polárními kovalentními vazbami. Při rozpouštění dochází vlivem rozpouštědla ke štěpení látky, elektrolytické disociaci, a roztoky pak obsahují ionty. Podle toho do jaké míry elektrolytická disociace proběhne, dělíme elektrolyty:

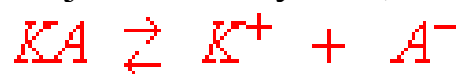
◆ silné: to jsou elektrolyty, které jsou ve svém roztoku zcela disociovány, v roztoku existují pouze ionty látky, nikoliv její nedisociované molekuly

◆ slabé: to jsou elektrolyty, které jsou ve svém roztoku disociovány jen zčásti, většinou velmi málo. V roztoku existují tedy nejen ionty rozpuštěné látky, ale i její nedisociované molekuly. U těchto elektrolytů se ustavuje disociační rovnováha.

Roztok jako celek se chová elektroneutrálně, součet všech nábojů iontů je roven nule. To je *podmínka elektroneutrality*.

Disociace elektrolytu

Mějme elektrolyt KA, který je ve vodném roztoku schopen disociace:



Rovnovážná konstanta disociace je rovna:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

Disociaci lze popsat též pomocí *disociačního stupně* α .

Disociační stupeň α je podíl látkového množství elektrolytu, který disocioval a celkového látkového množství elektrolytu v roztoku.

$$\alpha = \frac{[K^+]}{c(KA)} = \frac{[A^-]}{c(KA)} \quad [K^+] = [A^-]$$

Stupeň disociace se zředováním roztoku roste.

