

Enthalpie H

Chem. reakce často probíhají za konstantního tlaku (atmosférického). Uvažujme tedy izobarický děj:

$$\begin{aligned} \text{1VTD: } dU &= dQ + dW & / dW &= -p dV \quad (\text{1. předn.}) \\ dU &= dQ - p dV & / [p] &\Rightarrow dp = 0 \Rightarrow V \cdot dp = 0 \\ dU &= dQ - \underbrace{(p dV + V dp)}_{d(pV)} & [p] & \end{aligned}$$

$$dU = dQ - d(pV) \quad [p]$$

dQ ... teplo systému dodané
 $d(pV)$... práce systémem vykonaná při izobarickém ději

$$dQ = dU + d(pV) \quad [p]$$

Nyní $dQ [p]$ označíme dH :

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) \\ H &= U + pV \end{aligned}$$

Teplo dodané systému při izobarickém ději nazýváme enthalpií H . Je to TD funkce.

$\Delta H < 0$... soustava teplo uvolňuje (exotermní děj)

$\Delta H > 0$... -u- -u- přijímá (endotermní děj)

Tepelná kapacita $C_p (C_v)$

= teplo potřebné k ohřátí látky o 1°C .

a) za $[p]$: $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ neboť $Q [p]$ je H

b) za $[V]$: $C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 1VTD: $dU = dQ + dW$
 $= 0 \text{ za } [V]$

Molární tepelná kapacita $C_{pm} (C_{vm})$

= tepelná kapacita vztahovaná na 1 mol látky

$$C_{pm} = \frac{C_p}{n} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p \quad C_{vm} = \frac{C_v}{n} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$$

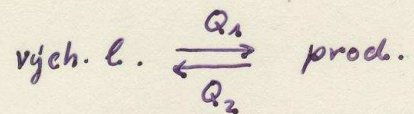
Obdobně: $U_m = \frac{U}{n}$ $H_m = \frac{H}{n}$ $V_m = \frac{V}{n}$

Platí: $C_{pm} - C_{vm} = R$

$\frac{C_p}{C_v} = \gamma$... Poissonova konst. (adiabat. děj)

TERMOCHEMICKÉ ZÁKONY

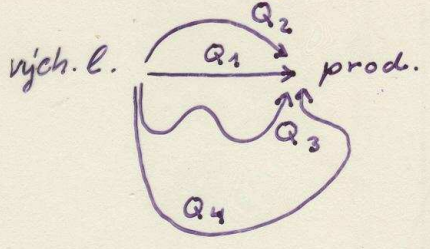
1. termochemický zákon (Lavoisier, Laplace 1780)



$$Q_1 = -Q_2$$

Reakční tepla přímé a zpětné reakce jsou až na znaménko stejná.

2. termochemický zákon (Hess 1840)

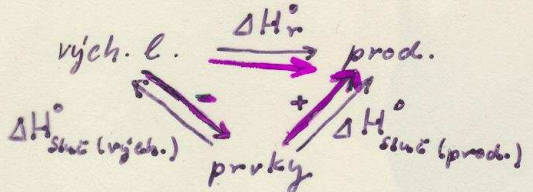


Celkový tepelný efekt chem. reakce je stejný pro všechny cesty od výchozích látek k produktům. $Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = \dots$

Aplikace termochemických zákonů na výpočet reakčního tepla reakce:

a) ze slučovacíh tepel (enthalpií) látek $\Delta H^\circ_{sluč}$

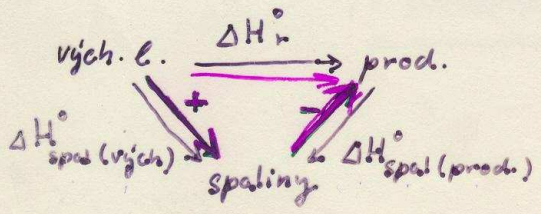
$\Delta H^\circ_{sluč}$... enthalpie odpovídající vaniku 1molu látky z prvků za standardních podmínek $= 25^\circ C, 101.325 \text{ kPa}$. Prvky mají $\Delta H^\circ_{sluč} = 0$.



$$\Delta H_r^\circ = -\Delta H_{sluč}^\circ(\text{vých.}) + \Delta H_{sluč}^\circ(\text{prod.})$$

b) ze spalných tepel (enthalpií) látek ΔH°_{spal}

ΔH°_{spal} ... enthalpie odpovídající dokonalému spálení 1molu látky v čistém O_2 (vanika: $CO_2, H_2O, SO_2, NO_2, P_2O_5, \dots$)



$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{spal}^\circ(\text{vých.}) - \Delta H_{spal}^\circ(\text{prod.})$$

$$* \Delta H^\circ = \sum_i \Delta H_i^\circ$$

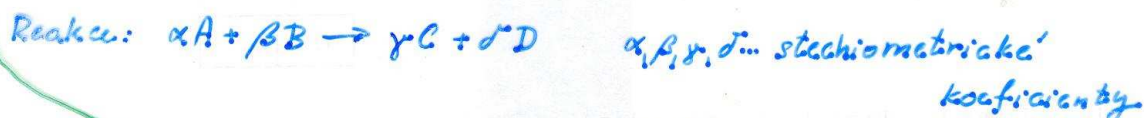
ΔH_r° je vztažena na standardní podmínky. Hodnotu ΔH_r platnou pro jinou teplotu lze spočítat pomocí

Kirchhoffovy rovnice:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \Delta C_{pm} \dots \text{diferenciální tvar}$$

$$\Delta H_{r2} - \Delta H_{r1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{pm} dT \dots \text{integrální tvar}$$

ΔC_{pm} ... rozdíl ^{molárních} tepelných kapacit produktů a výchozích látek.
Tep. kapacity závisí na teplotě.



A, B, C, D ... symboly látek

Pak: $\Delta C_{pm} = \gamma \cdot C_{pm}(C) + \delta \cdot C_{pm}(D) - \alpha C_{pm}(A) - \beta C_{pm}(B)$

kap. II / př. 7

Př: Pro reakci $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ je při 273 K $\Delta H_r = -91,66 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Vypočítejte, jaká je ΔH_r při 473 K, je-li ve sledovaném rozsahu teplot molární tepelná kapacita:

$$C_{pm}(N_2) = 27,27 + 5,22 \cdot 10^{-3} T - 0,0042 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

$$C_{pm}(H_2) = 29,04 - 0,836 \cdot 10^{-3} T + 2,01 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

$$C_{pm}(NH_3) = 25,87 + 32,55 \cdot 10^{-3} T - 3,04 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ (JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Řešení: } \Delta H_r(473) - \Delta H_r(273) = \int_{273}^{473} [2 \cdot C_{pm}(NH_3) - C_{pm}(N_2) - 3 \cdot C_{pm}(H_2)] dT =$$

$$= 2 \cdot \int_{273}^{473} (25,87 + 32,55 \cdot 10^{-3} T - 3,04 \cdot 10^{-6} T^2) dT -$$

$$- \int_{273}^{473} (27,27 + 5,22 \cdot 10^{-3} T - 0,0042 \cdot 10^{-6} T^2) dT -$$

$$- 3 \cdot \int_{273}^{473} (29,04 - 0,836 \cdot 10^{-3} T + 2,01 \cdot 10^{-6} T^2) dT =$$

$$= 2 \cdot (15770,46 - 8254,85) - (13482,49 - 7639,40) - 3 \cdot (13713,30 - 7810,40) =$$

$$= -8221 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r(473) = -8221 + (-91660) = -99880 \text{ J mol}^{-1}$$

Př: Vypočítejte tepelné zabarvení reakce (za standardních podmínek): $(\text{COOH})_2 (\text{s}) + 2 \text{CH}_2\text{OH} (\text{l}) \rightarrow (\text{COOCH}_2)_2 (\text{l}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$
 K výpočtu využijte spalných tepel:

látky	$\Delta H_{\text{spal}}^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{CH}_2\text{OH} (\text{l})$	- 726,10
$(\text{COOCH}_2)_2 (\text{l})$	- 1678,91
$(\text{COOH})_2 (\text{s})$	- 251,63

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{\text{spal}}^\circ (\text{všech}) - \Delta H_{\text{spal}}^\circ (\text{prod}) = (-251,63) + 2(-726,10) - (-1678,91)$$

$$\Delta H_r^\circ = -24,82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Druhá věta termodynamická

Clausius: a) Teplo nemůže přecházet samovolně z tělesa chladnějšího na teplejší.
 (1850) b) Jen část tepla odebraného teplejší lázni se dá přeměnit v práci.
 Zbytek je odevzdán chladnější lázni.

Thomson: Nelze sestavit periodický pracující stroj, který by konal práci na úkor tepla odebraného jedinému tepelnému rezervodru.
 (1851)

Carnotův cyklus: Vaclík, str. 202
 (1824)

Carnotův teorem: Ze všech tepelných strojů pracujících mezi určitou dvojicí teplot (T_1, T_2) je nejúčinnější ten, který vykonává děje vratné. Všechny stroje pracující vratně mezi stejnou dvojicí teplot mají stejnou účinnost.

$$\eta = \frac{\text{strojem vykonaná práce}}{\text{strojem přijaté teplo}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad T_2 > T_1$$

účinnost

Clausiova nerovnost:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

rev. irrev.

Matematická formulace
2. věty TD

Tedy: $\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$.

T7

Z matematiky: Kruhový integrál úplných diferenciálů je roven nule. Je tedy výraz $\frac{dQ_{rev}}{T}$ úplným diferenciálem stavové funkce zvané entropie S.

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Lze dokázat, že:

$$\Delta S \geq 0 \begin{matrix} \text{irev} \\ \text{rev} \end{matrix}$$

Entropie izolované soustavy při nevratných dějích vždy roste.

TD soustava bez vnějších zásahů samovolně směřuje do rovnováhy. Přitom entropie roste. Až soustava rovnováhy dosáhne, přestane se entropie měnit.

Entropie ... míra neuspořádanosti systému

... míra pravděpodobnosti daného uspořádání systému.

Boltzmann (1896):

$$S = k_B \cdot \ln P$$

$k_B = \frac{R}{N_A}$... Boltzmannova konst.

P... termodynamická pravděpodobnost - udává, kolika různými způsoby z hlediska mikroskopického uspořádání částic lze realizovat daný stav soustavy.

Spojení 1. a 2. věty termodynamické

Reverzibilní děj: $dU = dQ_{rev} + dW$ (1. VTD)

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \downarrow \quad \downarrow \quad dW = -p dV$$

$$dU = T dS - p dV$$

Definice enthalpie: $dH = dU + d(pV) = \underbrace{(T dS - p dV)}_{dU} + \underbrace{(p dV + V dp)}_{d(pV)}$

$$dH = T dS + V dp$$

↑ neprovírat
Maxwellovy rovnice (znát ~~z~~ paměti nebo ~~o~~ odit)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \dots \text{viz dříve}$$

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow a) [V] \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow PdV = 0 \Rightarrow dU = TdS \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

$$b) [S] \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow TdS = 0 \Rightarrow dU = -PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$dH = TdS + Vdp \Rightarrow a) [P] \Rightarrow dp = 0 \Rightarrow Vdp = 0 \Rightarrow dH = TdS \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

$$b) [S] \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow TdS = 0 \Rightarrow dH = Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

Lze dokázat: $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ NE

Zavedení Helmholtzovy energie A

Uvažujme vratný izotermický děj. Zajímá nás práce při tomto ději: soustavou vykonaná.

1VTD: $dU = dQ_{rev} + dW$ práce soustavě dodaná

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

$$dU = TdS + dW$$

$$dU = TdS + \underbrace{SdT}_{[T]} + dW \quad [T]$$

$$\underbrace{[T]}_{d(TS)}$$

$$dU = d(TS) + dW \quad [T]$$

$$dW = dU - d(TS) \quad [T]$$

Označme dW za $[T]$ jako $dA \Rightarrow$

$$dA = dU - d(TS)$$

$$A = U - TS$$

Úbytek Helmholtzovy energie A je při vratném izotermickém ději roven práci kterou systém odevzdá do okolí. 2VTD: Práce při vratném provedení děje je větší než při dějích nevratných \Rightarrow

\Rightarrow Maximální práce, kterou systém může při izotermickém ději odevzdat do okolí, je rovna úbytku Helmholtzovy energie A.

— II — neobjemová — I. — izotermicko-izochorickém — A

Zavedení Gibbsovy energie G

Uvažujeme izotermicko-izobarický děj. Zajímá nás rozdělení práce vykonané soustavou na objemovou (W_{obj} ... souvisí se změnou objemu systému) a na neobjemovou (W^* ... např. práce elektrická).

$$dW = dW_{obj} + dW^*$$

$$dW = -p dV + dW^*$$

$$dW^* = dW + p dV$$

$$dW_{obj} = -p dV$$

Definice A: $dA = dW [T]$ $\quad \quad \quad + p dV$

$$dA + p dV = dW + p dV [T]$$

$$= dW^*$$

$$dA + p dV + \underbrace{V dp}_{=0} = dW^* [T, p] \Rightarrow dp = 0 \Rightarrow V dp = 0$$

$$d(pV)$$

$$dA + d(pV) = dW^* [T, p]$$

Označme $dW^* [T, p]$ jako dG .

$$dG = dA + d(pV)$$

$$G = A + pV$$

Maximální neobjemová práce, kterou systém může při izotermicko-izobarickém ději odevzdat do okolí, je rovna úbytku Gibbsovy energie G.

$$G = A + pV = U - TS + pV = H - TS$$

\uparrow $A = U - TS$ $\swarrow \searrow$ $H = U + pV$

$$dG = dH - d(TS)$$

$$G = H - TS$$

Vratný děj: $dA = dU - d(TS) = \overbrace{dQ_{rev} + dW}^{dU} - d(TS)$

$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$ $dW = -p dV$

$$dA = T dS - p dV - T dS - S dT$$

$$dA = -p dV - S dT$$

$$dG = dA + d(pV) = \underbrace{-p dV - S dT}_{dA} + \underbrace{p dV + V dp}_{d(pV)}$$

$$dG = -S dT + V dp$$

↓ NE

spojem 1. a 2. věty pomocí G a A

$$dA = -SdT - p dV \Rightarrow a) [V] \Rightarrow p dV = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$b) [T] \Rightarrow SdT = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow a) [p] \Rightarrow Vdp = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$b) [T] \Rightarrow SdT = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = +V$$

NE

(V, T) (p, T)

Plati: $\Delta A \leq 0$ $\Delta G \leq 0$

Helmholtzova (Gibbsova) energie izolované TD soustavy samovolně klesá tak dlouho, až soustava dosáhne rovnováhy. V rovnováze se Helmholtzova (Gibbsova) energie nemění.

Závislost entropie na stavových proměnných

1, Krátké děje

a) Změna entropie s teplotou (př. 23/II)

$\alpha) [p]$

$$dS = \frac{dQ_p}{T} = \left| c_p = \frac{dQ_p}{dT} \right| = \frac{c_p dT}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT$$

pokud $c_p \neq f(T)$:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT = c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = c_p [\ln T]_{T_1}^{T_2} = c_p (\ln T_2 - \ln T_1) = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$\beta) [V]$

$$dS = \frac{dQ_v}{T} = \frac{c_v dT}{T} \Rightarrow S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT \left(= c_v \ln \frac{T_2}{T_1} \right)$$

pokud $c_v \neq f(T)$

$\beta) [V]$ Změna entropie s objemem (při $T = \text{konst.}$)

$$dQ = du + p dV = c_v dT + p dV$$

$$c_v = \frac{du}{dT}$$

$$pV_m = RT$$

$$p = \frac{RT}{V_m}$$

NE

NE

$[T] \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dQ = \frac{RT}{V_m} dV$

$$dS_m = \frac{dQ_m}{T} = \frac{RT}{V_m} dV \cdot \frac{1}{T} = \frac{R}{V_m} dV$$

$$S_{m2} - S_{m1} = \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} \frac{R}{V_m} dV = R \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}}$$

d) Změna teploty a objemu současně

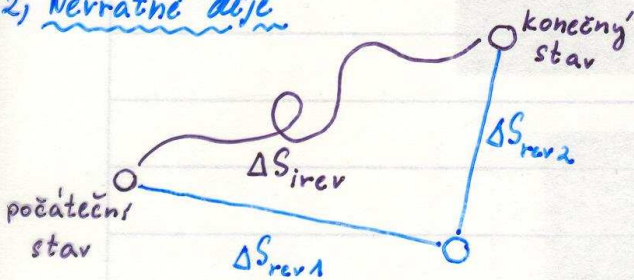
$$S_{m2} - S_{m1} = C_{mv} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_{m2}}{V_{m1}}$$

e) Fázový přechod

$$S_{m2} - S_{m1} = \frac{\Delta H_{mf}}{T} \dots \text{melární teplo příslušné fázové přeměny}$$

21/II

2) Nevratné děje



$$\Delta S_{irrev} = \Delta S_{rev1} + \Delta S_{rev2}$$

$$\text{Obecně: } \Delta S_{irrev} = \sum_i \Delta S_{rev,i}$$

22/II

Třetí věta termodynamická ideální krystal

Planck: Entropie každé kondenzované čisté fáze se s klesající teplotou blíží nule.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Konečným počtem operací nelze ochladit těleso na absolutní nulu.

!!! Entropie je jediná stavová funkce, jejíž absolutní hodnotu je možno zjistit. (a to ne změřit, ale jen spočítat).

$$S_{mT} = \underbrace{\int_0^{T_2} \frac{C_{mp}(s)}{T} dT}_{(1)} + \underbrace{\frac{\Delta H_{ms}}{T_2}}_{(2)} + \underbrace{\int_{T_2}^{T_v} \frac{C_{mp}(l)}{T} dT}_{(3)} + \underbrace{\frac{\Delta H_{mv}}{T_v}}_{(4)} + \underbrace{\int_{T_v}^T \frac{C_{mp}(g)}{T} dT}_{(5)}$$

(1)... Zahrnutí tuhé látky z 0K na teplotu tání (T_2)

(2)... Změna skupenství tuhé na kapalné při teplotě tání

(3)... Zahrnutí kapalné látky z T_2 na T_v (teplota varu)

(4)... Změna skupenství kapalného na plynné při teplotě varu

(5)... Zahrnutí plynné látky z T_v na zvolenou teplotu T

ZÁVISLOST ENTROPIE NA TEPLOTĚ

1) Vratné děje

a) při $p = \text{konst.}$:

$$dS = \frac{dQ_p}{T} = \left| c_p = \frac{dQ_p}{dT} \right| = \frac{c_p dT}{T} \quad / \int$$

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad (= c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ pro } c_p = \text{konst.})$$

b) při $V = \text{konst.}$:

$$dS = \frac{dQ_v}{T} = \frac{c_v dT}{T}$$

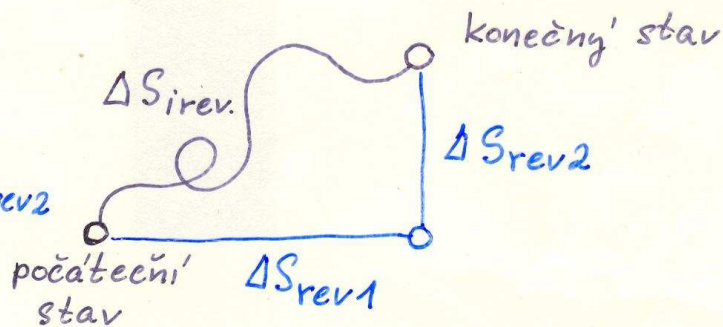
$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT \quad (= c_v \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ pro } c_v = \text{konst.})$$

2) Nevratné děje

$$\Delta S_{\text{irev}} = \Delta S_{\text{rev1}} + \Delta S_{\text{rev2}}$$

Obecně:

$$\Delta S_{\text{irev}} = \sum_i \Delta S_{\text{rev}i}$$



3) Změna entropie při fázovém přechodu ($T = \text{konst.}$)

$$S_2 - S_1 = \frac{\Delta H_f}{T} \dots \text{skupenské teplo dané fázové přeměny}$$

TERMODYNAMIKA - PŘEHLED ENERGII'

H ... enthalpie = teplo dodané systému (= přijaté systémem) při izobarické ději.

$$H = U + pV \quad dH = dU + d(pV)$$

A ... Helmholtzova energie

Úbytek Helmholtzovy energie je roven maximální práci, kterou systém může při izotermické ději odevzdat do okolí.

$$A = U - TS \quad dA = dU - d(TS)$$

G ... Gibbsova energie

Úbytek Gibbsovy energie je roven maximální neobjemové práci, kterou systém může při izotermicko-izobarické ději odevzdat do okolí.

$$G = A + pV \quad dG = dA + d(pV)$$

$$G = H - TS \quad dG = dH - d(TS)$$

$$\Delta A \leq 0 \quad \begin{matrix} \text{samo} \\ \text{rovno} \end{matrix}$$

$$\Delta G \leq 0 \quad \begin{matrix} \text{samo} \\ \text{rovno} \end{matrix}$$

Helmholtzova (Gibbsova) energie izolované TD soustavy samovolně klesá tak dlouho, až soustava dosáhne rovnováhy. V rovnováze se Helmholtzova (Gibbsova) energie nemění.