

## Enthalpie H

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

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

$$dU = dQ - d(pV)$$

$dQ$ ... 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 enthalpie  $H$ . 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  $1^\circ\text{C}$ .

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:  $dU = dQ + dW$   
 $= 0$  za  $[V]$

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

= tepelná kapacita vztahovaná na 1 mol látky

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

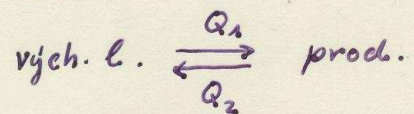
Obdobně:  $U_m = \frac{U}{n}$      $H_m = \frac{H}{n}$      $V_m = \frac{V}{n}$

Platí:  $C_{pm} - C_{vm} = R$

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

# TERMOCHEMICKÉ ZÁKONY

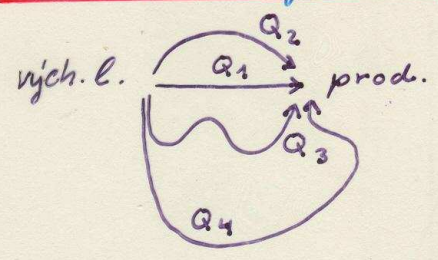
## 1. termochemický zákon (Lavoisier, Laplace 1780)



$$Q_1 = -Q_2$$

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

## 2. termochemický zákon (Hess 1840)

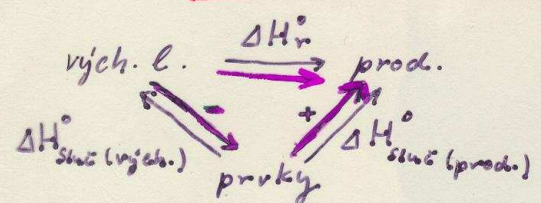


Celkový tepelný efekt chem. reakce je stejný pro všechny cesty od výchozích látek k produktům.  $Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = \dots$

Aplikace termochemických zákonů na výpočet reakčního tepla reakce:

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

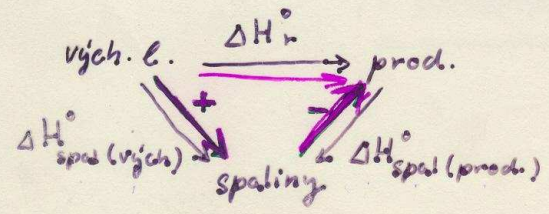
$\Delta H^\circ_{sluč}$  ... enthalpie odpovídající vzniku 1 molu látky z prvků za standardních podmínek  $= 25^\circ\text{C}, 101.325 \text{ kPa}$ . Prvky mají  $\Delta H^\circ_{sluč} = 0$ .



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

### b) ze spalných tepel (enthalpií) látek $\Delta H^\circ_{spal}$

$\Delta H^\circ_{spal}$  ... enthalpie odpovídající dokonalému spálení 1 molu látky v čistém  $\text{O}_2$  (vzniká:  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{NO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \dots$ )



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

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

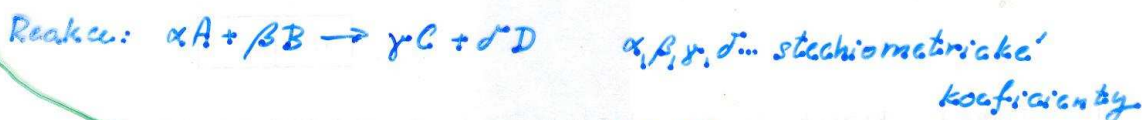
$\Delta H_r^\circ$  je vztahena na standardní podmínky. Hodnotu  $\Delta H_r$  platnou pro jinou teplotu lze spočítat pomocí

Kirchhoffovy rovnice:

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

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

$\Delta C_{pm}$  ... rozdíl <sup>molekulárních</sup> 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  $\Delta H_r$  při 473 K, je-li ve sledovaném rozsahu teplot molekulární 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 vratně. 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:

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

... Matematická formulace 2. věty TD

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

T7

Z matematiky: Kruhový integrál úplných diferenciálů je roven nule. Je tedy vyraa  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  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)

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

$$dU = T dS - p dV$$

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

$$dH = T dS + V dp$$

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

$(\frac{\partial u}{\partial T})_v = C_v$        $(\frac{\partial H}{\partial T})_p = C_p$       ... viz dříve

$dU = TdS - pdV \Rightarrow$  a)  $[V] \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow pdV = 0 \Rightarrow dU = TdS \Rightarrow (\frac{\partial u}{\partial S})_v = T$

b)  $[S] \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow TdS = 0 \Rightarrow dU = -pdV \Rightarrow (\frac{\partial u}{\partial v})_s = -p$

$dH = TdS + Vdp \Rightarrow$  a)  $[p] \Rightarrow dp = 0 \Rightarrow Vdp = 0 \Rightarrow dH = TdS \Rightarrow (\frac{\partial H}{\partial S})_p = T$

b)  $[S] \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow TdS = 0 \Rightarrow dH = Vdp \Rightarrow (\frac{\partial H}{\partial p})_s = V$

Lze dokázat:  $(\frac{\partial S}{\partial p})_T = -(\frac{\partial v}{\partial T})_p$        $(\frac{\partial S}{\partial v})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_v$       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

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

$dU = TdS + dW$       [T]

$dU = TdS + \underbrace{SdT + d(TS)}_{[T] \Rightarrow dT=0}$       [T]

$dU = d(TS) + dW$       [T]

$dW = dU - d(TS)$       [T]

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

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

Úbytek Helmholtzovy energie A je při vratném izotermickém ději rovna 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.

— u — neobjemová — i. — izotermicko — izochorickém — A

### Zavedení Gibbsovy energie G

Uvažujeme izotermičko - 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:  $dA = dW [T] \quad / + p dV$

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

$$= dW^*$$

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

$$d(pV)$$

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

Označme  $dW^* [T, p]$  jako  $dG$ .

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

$$G = A + pV$$

Maximální neobjemová práce, kterou systém může při izotermičko - 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



Plati:  $\Delta A \leq 0$  ~~samo~~  
~~rovno~~

$\Delta G \leq 0$  ~~samo~~  
~~rovno~~

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, Kratné 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  $C_p \neq f(T)$ :

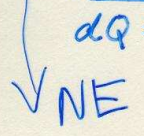
$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = C_p [\ln T]_{T_1}^{T_2} = C_p (\ln T_2 - \ln T_1) = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$\beta) [V]$

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

pokud  $C_v \neq f(T)$

b) Změna entropie s objemem (při  $T = \text{konst.}$ )



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

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

$$p V_m = RT$$

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

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

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





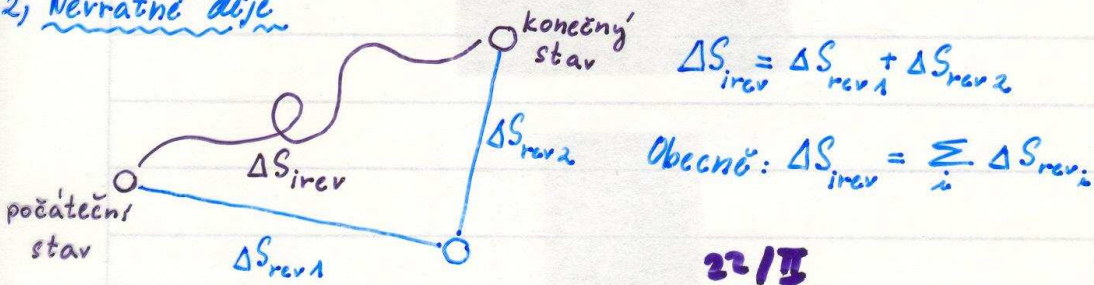
d) Změna teploty a objemu současně

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

e) Fázový přechod

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

2) Nevratné děje



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).

$$S_{mT} = \underbrace{\int_0^{T_2} \frac{C_{mp}(s)}{T} dT}_{(1)} + \underbrace{\frac{\Delta H_{m2}}{T_2}}_{(2)} + \underbrace{\int_{T_2}^{T_v} \frac{C_{mp}(l)}{T} dT}_{(3)} + \underbrace{\frac{\Delta H_{mv}}{T_v}}_{(4)} + \underbrace{\int_{T_v}^T \frac{C_{mp}(g)}{T} dT}_{(5)}$$

(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  $V = \text{konst.}$ :

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

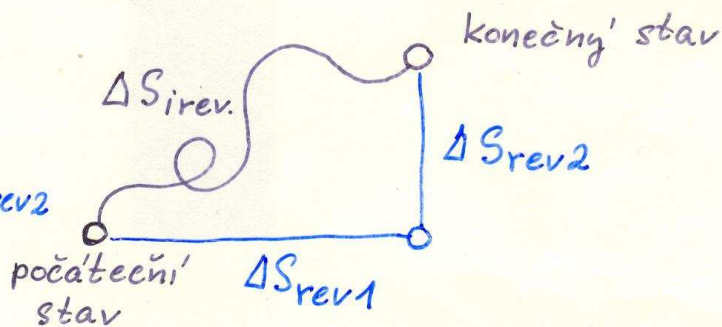
$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT \quad (= c_v \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ pro } c_v = \text{konst.})$$

## 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 izobarickém ději.

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

A ... Helmholtzova energie

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

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

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

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

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

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