

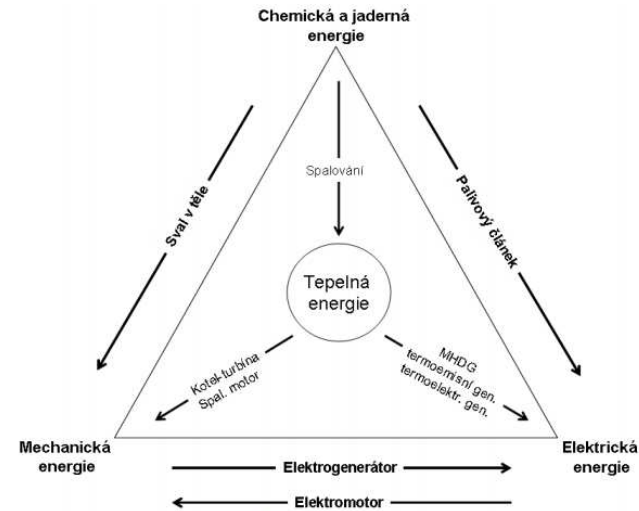
# Termodynamika I

- 2. Termodynamika
  - 2.1 Základní koncepty. Teplo, práce a energie. Pojem vnitřní energie a příklad výpočtu pro jednoatomový plyn. Pojem stavové a nestavové veličiny.
  - 2.2 První zákon termodynamiky. Expanzní práce, pojem přírůstku (diferenciálu) dráhy, objemu a práce, pojem určitého integrálu. Pojem vratné změny.
  - 2.3 Entalpie a její změna, vztah ke změně vnitřní energie.
  - 2.4 Předávání tepla: kalorimetrie, tepelná kapacita a molární tepelná kapacita. Změna entalpie a vnitřní energie s teplotou. Entalpie a vnitřní energie transformace.
  - 2.5 Termochemie. Standardní změny entalpie, Hessův zákon, standardní tvorné entalpie. Kirchhoffova rovnice.

# 2.1 Základní koncepty termodynamiky

## druhy energie

(kinetická, potenciální, elektrony, jádra)



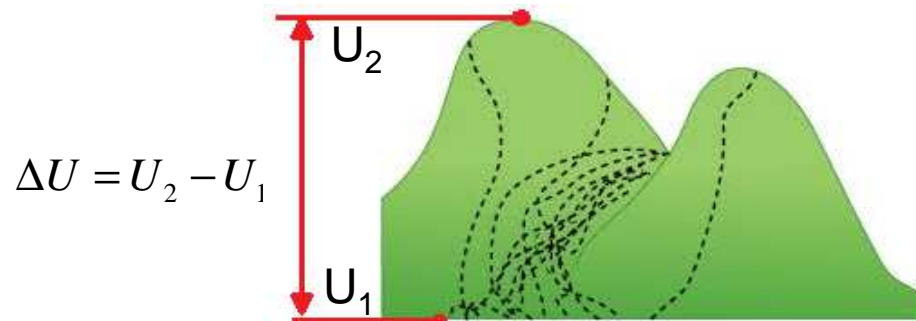
Obr. 10.2: Diagram transformací energií

## vnitřní energie U

$$J = kg.m^2.s^{-2}$$

$$U = U_{kin} + U_{pot}$$

stavové veličiny



$$\Delta U = U_2 - U_1$$

## molekulová interpretace

translace

$$1 \text{ částice} \dots 1 \text{ směr} \dots \frac{1}{2} kT$$

$$1 \text{ částice} \dots 3 \text{ směry} \dots \frac{3}{2} kT$$

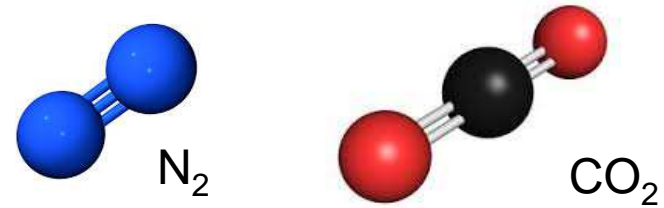
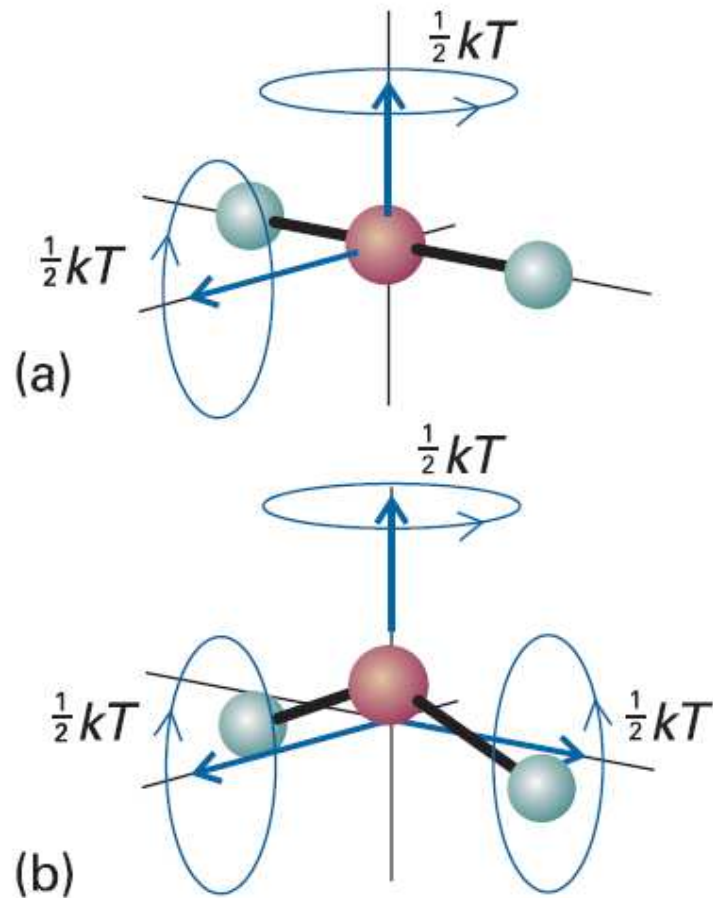
$$1 \text{ mol částic} \dots 3 \text{ směry} \dots \frac{3}{2} kT N_A = \frac{3}{2} RT$$

$$U_m = U_m^0 + \frac{3}{2} RT$$

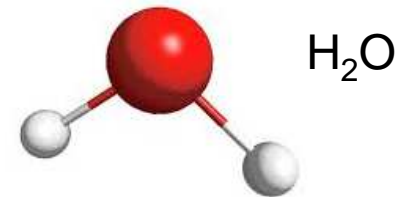
# 2.1 Základní koncepty termodynamiky

## molekulová interpretace

rotace



1 částice ... 2 osy ...  $2 * \frac{1}{2}kT$



1 částice ... 3 osy ...  $3 * \frac{1}{2}kT$

1 mol částic ... 3 osy ...  $\frac{3}{2}kTN_A = \frac{3}{2}RT$

$$U_m = U_m^0 + \left( \frac{3}{2}RT \right)_{\text{translace}} + \left( \frac{2}{2}RT \text{ nebo } \frac{3}{2}RT \right)_{\text{rotace}}$$

# 2.1 Základní koncepty termodynamiky

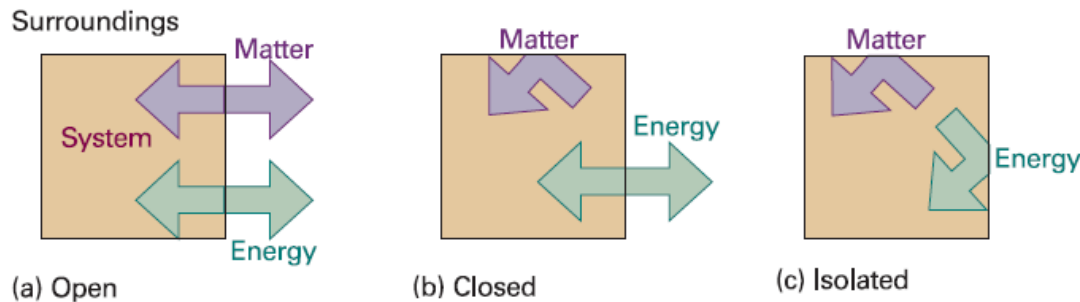
## molekulová interpretace

vibrace - zanedbáme

částice	translace	rotace	celkem
i.g. (He)	$3/2 kT$	-	$3/2 kT$
$N_2, CO_2$	$3/2 kT$	$2/2 kT$	$5/2 kT$
$H_2O$	$3/2 kT$	$3/2 kT$	$6/2 kT$

## intenzivní a extenzivní veličiny

### system, okolí, přepážka



Atkins P.W.: Physical Chemistry

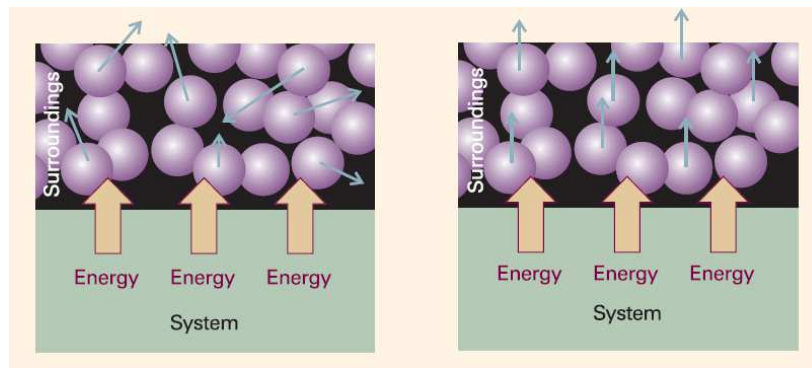
výměna	E	hmoty
otevřený systém	A	A
uzavřený systém	A	N
izolovaný systém	N	N

adiabatický - nevyměňuje s okolím teplo

# 2.1 Základní koncepty termodynamiky

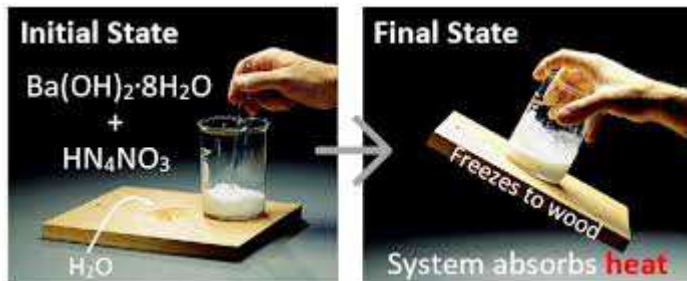
## využití energie

teplo, mechanická práce, elektrická práce, chemická práce



*Atkins P.W.: Physical Chemistry*

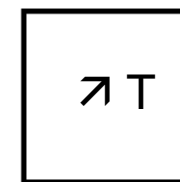
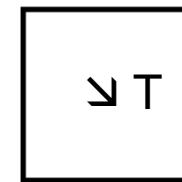
## typy dějů



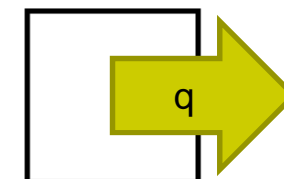
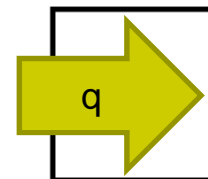
endotermický děj

exotermický děj

adiabatická  
přepážka



diatermická  
přepážka



# 2.2 První zákon termodynamiky

## 1. zákon termodynamiky

- a) vnitřní energie izolovaného systému je konstantní
- b) nelze sestavit perpetuum mobile 1. druhu  
(stroj konající práci bez dodání energie)

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0 \quad \text{izolovaný systém}$$

### vlastnosti U

stavová veličina

$$\Delta U = q + w_{\text{objemová}} + w_{\text{add}}$$

$$w_{\text{add}} = 0$$

$$\Delta U = q + w_{\text{objemová}}$$

system	změna vnitřní energie
otevřený systém	vliv změny počtu částic zatím neřešíme
uzavřený systém	$\Delta U = q + w$
izolovaný systém	$\Delta U = 0$

znaménková konvence  $\Delta U$

pro infinitezimální změny

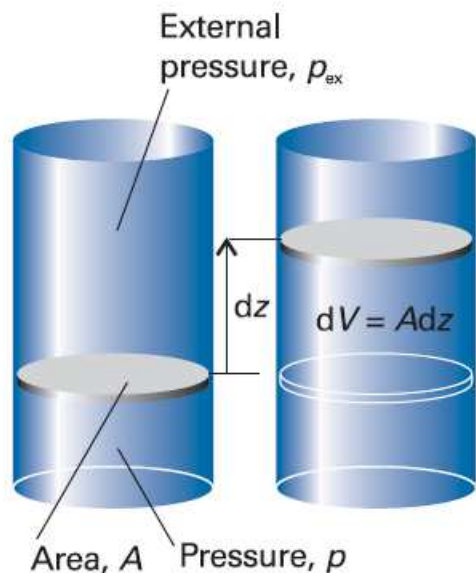
$$dU = dq + dw_{\text{objemová}} + dw_{\text{add}}$$

$$dw_{\text{add}} = 0$$

$$dU = dq + dw_{\text{objemová}}$$

# 2.2 První zákon termodynamiky

## objemová práce



*Atkins P.W.: Physical Chemistry*

$$\boxed{dw = -F \cdot dz \quad p = \frac{F}{A} \rightarrow F = p \cdot A}$$

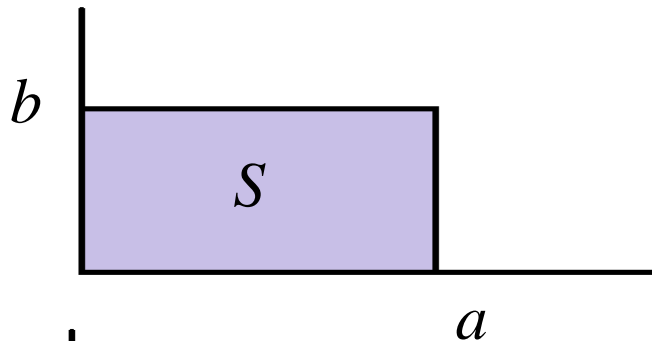
$$dw = -F \cdot dz = p \cdot A \cdot dz = -pdV$$

$$\int dw = \int -pdV$$

$$\boxed{w = \int -pdV}$$

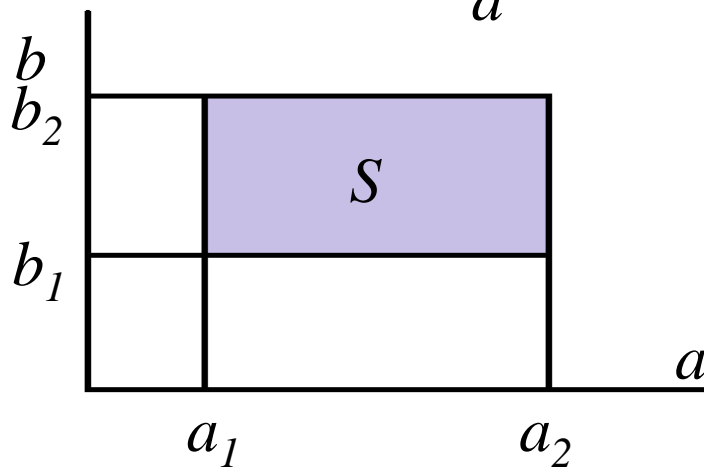
# 2.2 První zákon termodynamiky

pojem přírůstku (diferenciálu) dráhy, objemu a práce, pojem určitého integrálu



obsah obdélníka

$$S = a \cdot b$$

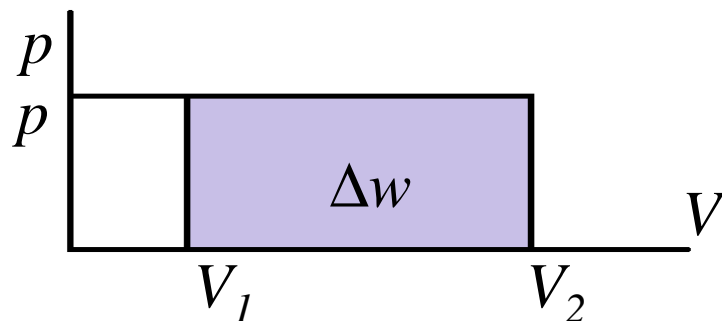


nemusím začínat od nulové hodnoty

$$\Delta a \quad \Delta b \quad \Delta S$$

$$S = a \cdot b$$

$$\Delta S = \Delta a \Delta b = (a_2 - a_1)(b_2 - b_1)$$



analogicky řeším práci

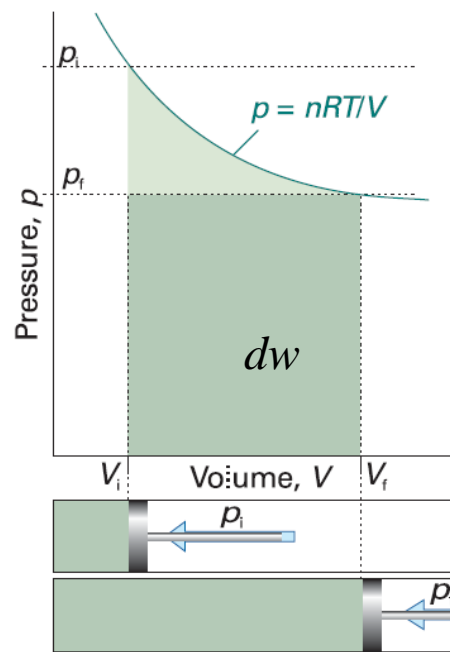
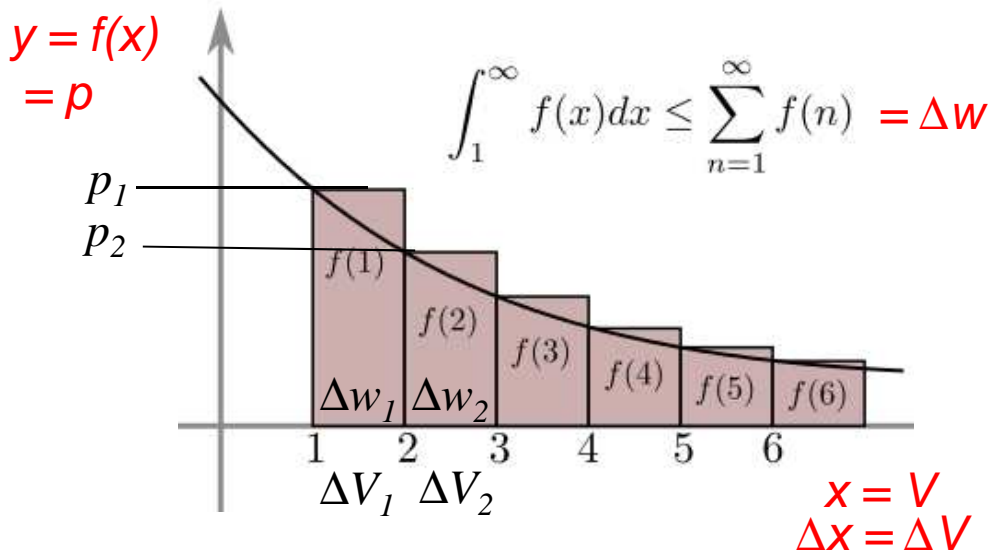
$$\Delta w = -p \Delta V = -p(V_2 - V_1)$$

mínus pochází z termodynamické znaménkové konvence



# 2.2 První zákon termodynamiky

pojem přírůstku (diferenciálu) dráhy, objemu a práce, pojem určitého integrálu



Atkins P.W.:  
Physical  
Chemistry

$$\Delta w = -\sum_i p_i \Delta V_i = -\sum_i p_i (V_i - V_{i-1})$$

infinitezimální změny

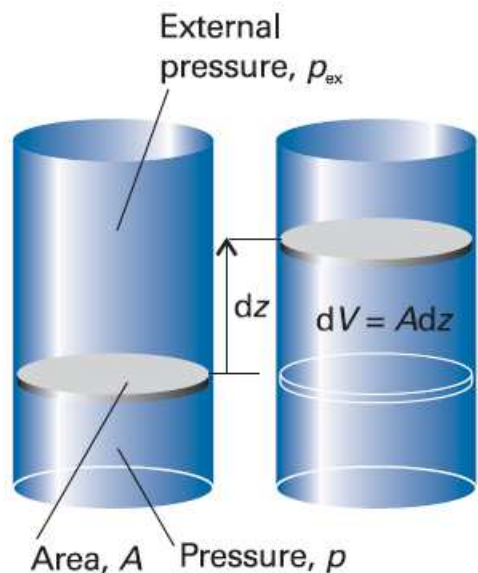
$$\Delta w = -p \Delta V \quad \int dw = \int -p dV \quad \int \text{místo} \int_{V_1}^{V_2}$$

$$dw = -p dV \quad w_2 - w_1 = \int -p dV \quad w_1 = 0$$

$$w_2 = w = \int -p dV$$

# 2.2 První věta termodynamiky

## objemová práce



Atkins P.W.: Physical Chemistry

$$dw = -F \cdot dz \quad p = \frac{F}{A} \quad \rightarrow \quad F = p \cdot A$$

$$dw = -F \cdot dz = p \cdot A \cdot dz = -pdV$$

$$\int dw = \int -pdV$$

$$w = \int -pdV$$

vliv podmínek

- volná expanze  $dw = -pdV = -0 \cdot dV = 0$

- expanze proti konstantnímu tlaku

$$dw = -pdV$$

$$w = \int_{V_i}^{V_f} -pdV = -p \int_{V_i}^{V_f} dV = -p[V]_{V_i}^{V_f}$$

$$= -p(V_f - V_i) = -p\Delta V$$

- izotermická expanze reverzibilní

$$dw = -pdV$$

$$w = \int_{V_i}^{V_f} -pdV = \int_{V_i}^{V_f} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV =$$

$$= -nRT[\ln V]_{V_i}^{V_f} = -nrT(\ln V_f - \ln V_i) =$$

$$= -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

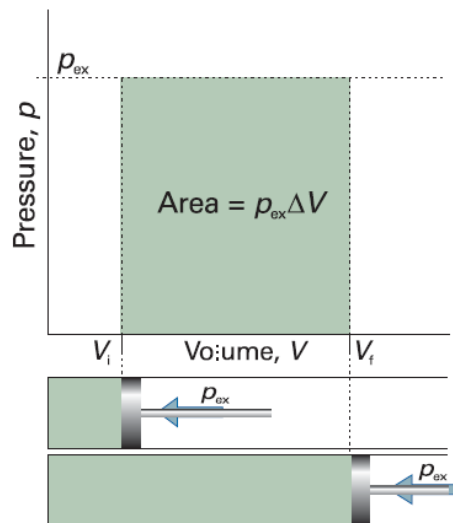
# 2.2 První zákon termodynamiky

## objemová práce (w)

- expanze proti konstantnímu tlaku ireverzibilní

$$p_{ext} = konst.$$

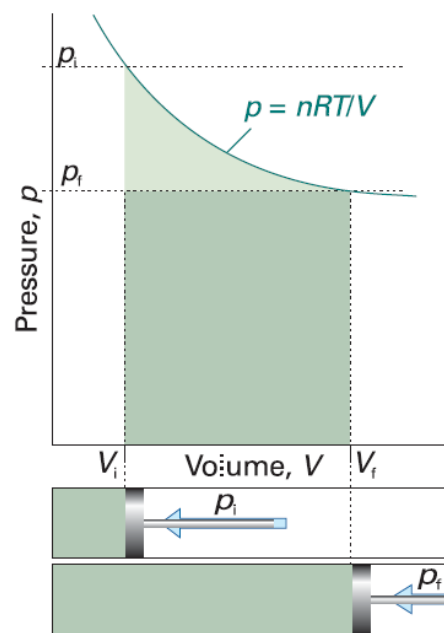
$$w = -p_{ext} \Delta V$$



- expanze reverzibilní

$$p_{ext} = p_{int}$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$



## 2.2 První zákon termodynamiky

### teplo (q)

$$\Delta U = q + w_{\text{objemová}} + w_{\text{add}}$$

$$w_{\text{add}} = 0, w_{\text{objemová}} = 0 \text{ (pro } V = \text{konst.)}$$

$$\Delta U = q_V$$

- pro infinitezimální změny

$$dU = dq + dw_{\text{objemová}} + dw_{\text{add}}$$

$$dw_{\text{add}} = 0, dw_{\text{objemová}} = 0 \text{ (pro } dV = \text{konst.)}$$

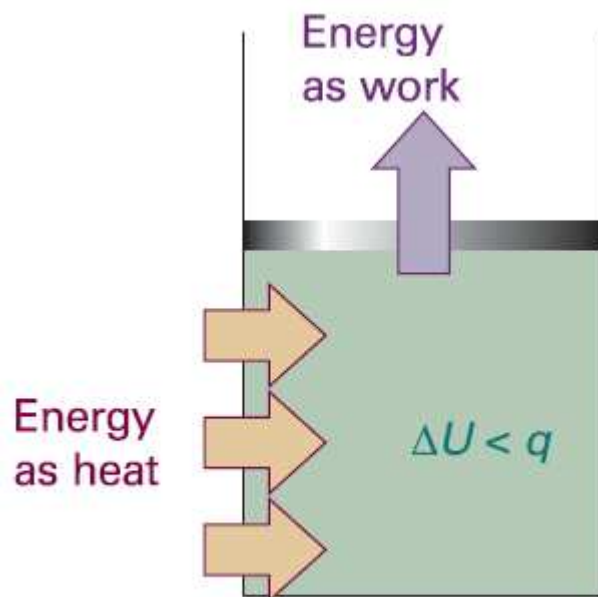
$$dU = dq_V$$

# 2.3 Entalpie

## definice

$$H = U + pV$$

? co se stane, pokud systému dodám teplo a umožním mu změnu V ?



*Atkins P.W.: Physical Chemistry*

? čemu se rovná  $q$ , když ne  $\Delta U$  ?

# 2.3 Entalpie

## definice

$$H = U + pV$$

- pro infinitezimální změny

$$\begin{aligned} H + dH &= U + dU + (p + dp)(V + dV) = && / \text{ roznásobím } ()() \\ &= U + dU + pV + pdV + Vdp + dVdp = && / \text{ zanedbám } dVdp \\ &= H + dU + pdV + Vdp && / \text{ definice entalpie} \\ &&& / -H \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp = && / dU = dq+dw \\ &= dq + dw + pdV + Vdp = && / dw = -pdV \\ &= dq - pdV + pdV + Vdp = \\ &= dq + Vdp = && / p = konst. \\ &= dq_p \end{aligned}$$

$$dH = dq_p \quad p = konst.$$

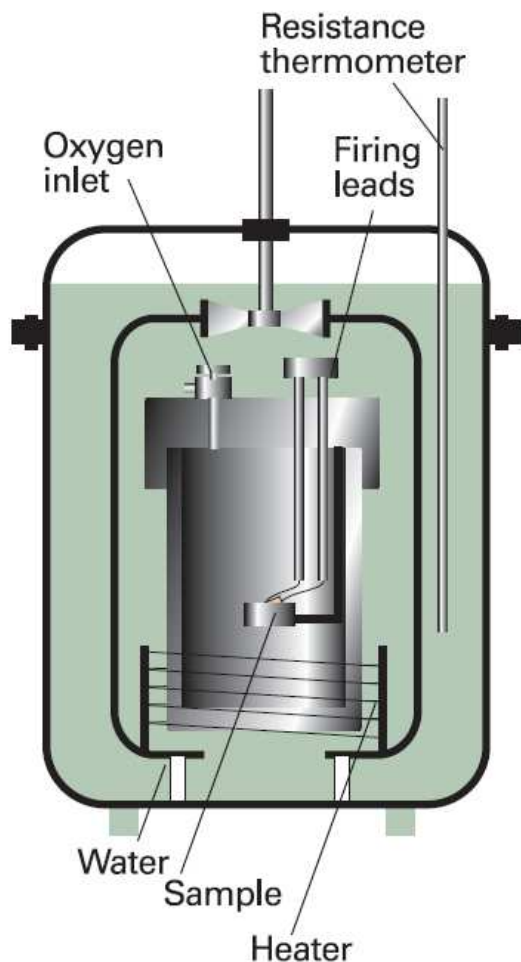
$$\Delta H = q_p \quad p = konst.$$

pro infinitezimální změny

pro konečné změny

# 2.4 Předávání tepla: kalorimetrie

adiabatická kalorimetrická bomba, V = konst.  
změna U s teplotou



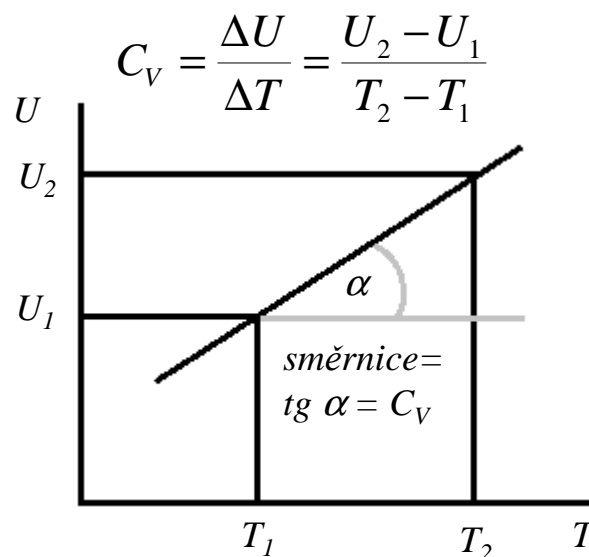
Atkins P.W.: Physical Chemistry

adiabaticky  
přítápíme lázeň

$$T_k = T_l$$

$$\Delta T_k = \Delta T_l$$

$$q_l = I \cdot v \cdot t$$



bomba

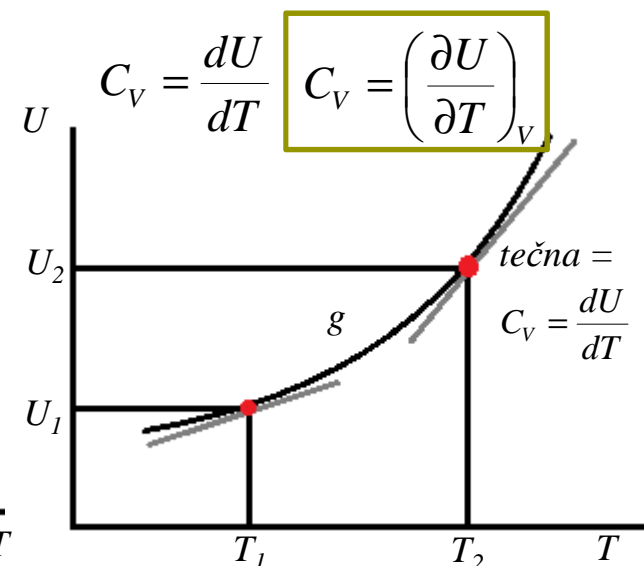
$$q_{kV} \sim \Delta T_k$$

$$q_{kV} = \Delta U$$

$$q_{kV} = C_V \Delta T_k$$

$$C_V = \frac{q_V}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

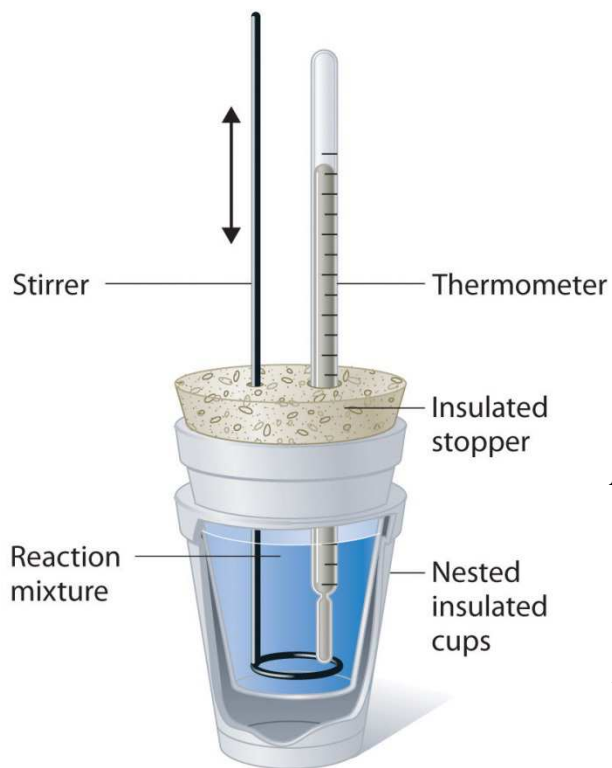
musíme znát tepelnou kapacitu a změnu T



# 2.4 Předávání tepla: kalorimetrie

## kalorimetrie za p = konst.

změna H s teplotou



adiabaticky

přítápíme lázeň

$$T_k = T_l$$

$$\Delta T_k = \Delta T_l$$

$$q_l = I.V.t$$

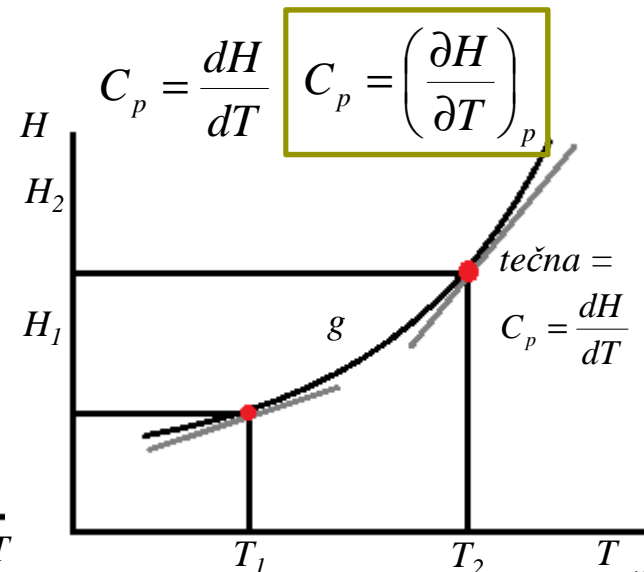
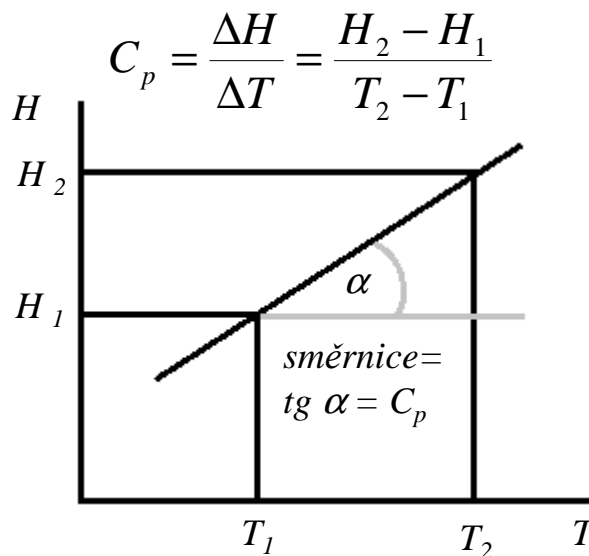
bomba

$$q_{kp} \sim \Delta T_p$$

$$q_{kp} = \Delta H$$

$$q_{kp} = C_p \Delta T_k \left. \vphantom{q_{kp}} \right\} C_p = \frac{q_p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$

musíme znát tepelnou kapacitu a změnu  $T$





# 2.4 Předávání tepla: kalorimetrie

## měření $\Delta U$ nebo $\Delta H$ v kalorimetru

$$\Delta T_K = \Delta T_L$$

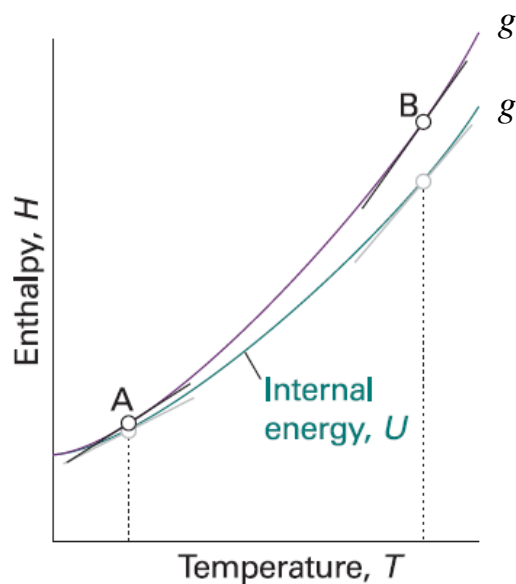
$$\frac{q_{V,K}}{C_{V,K}} = \frac{q_{V,L}}{C_{V,L}} = \frac{Ivt}{C_{V,L}}$$

/ dosadím ze vzorce  
pro tep. kapacitu +  
ohřev

$$q_{V,K} = \frac{IvtC_{V,K}}{C_{V,L}} \quad / q_V = \Delta U$$

$$\Delta U = \frac{IvtC_{V,K}}{C_{V,L}}$$

## vztah $C_p$ a $C_v$ (jedna fáze)



Atkins P.W.: Physical Chemistry

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p > C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$$

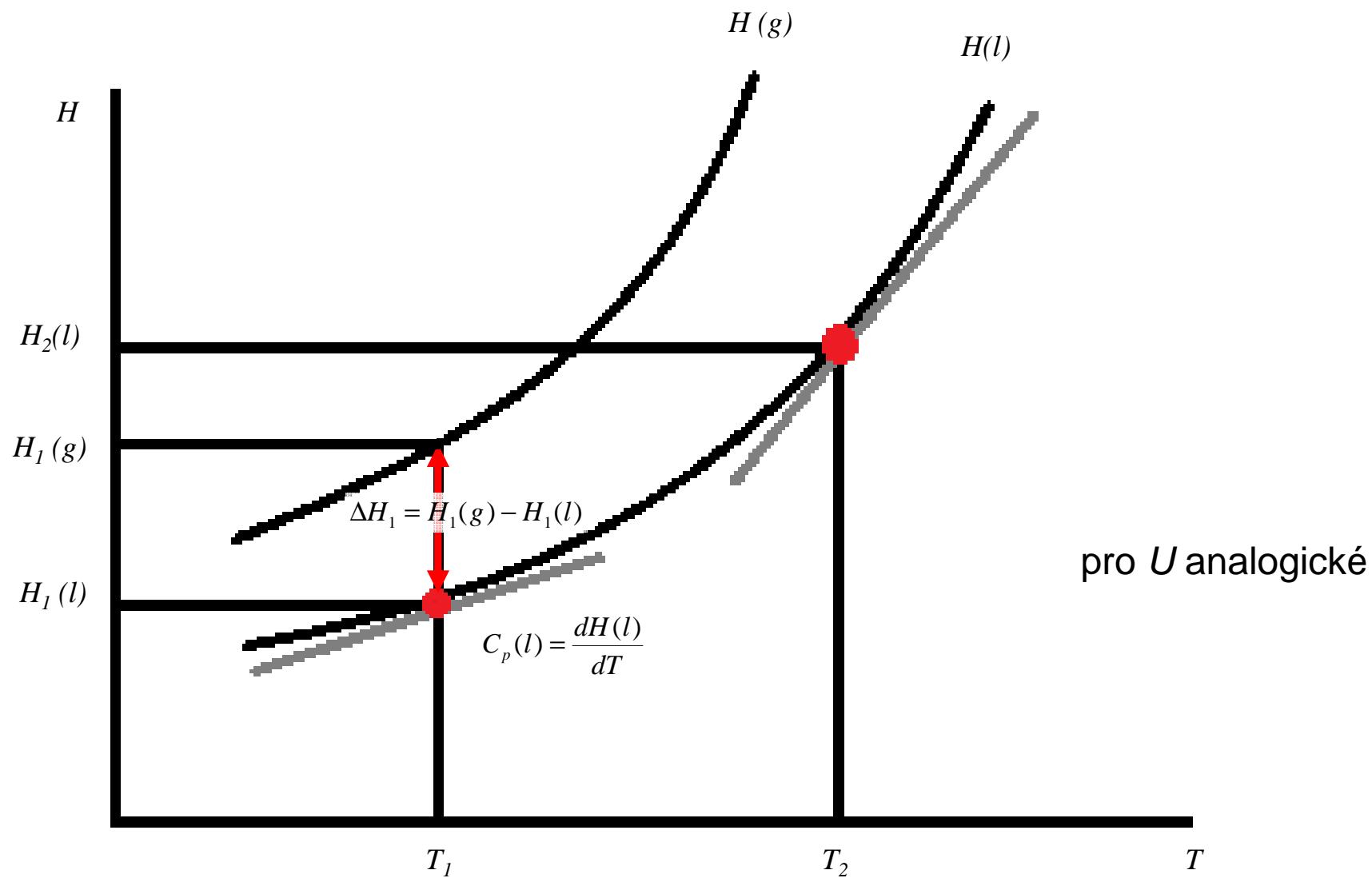
$$C_p - C_v = nR$$

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 TV}{\beta_T}$$

$\alpha$  objemová tepelná roztažnost  
 $\beta_T$  izotermická objemová stlačitelnost

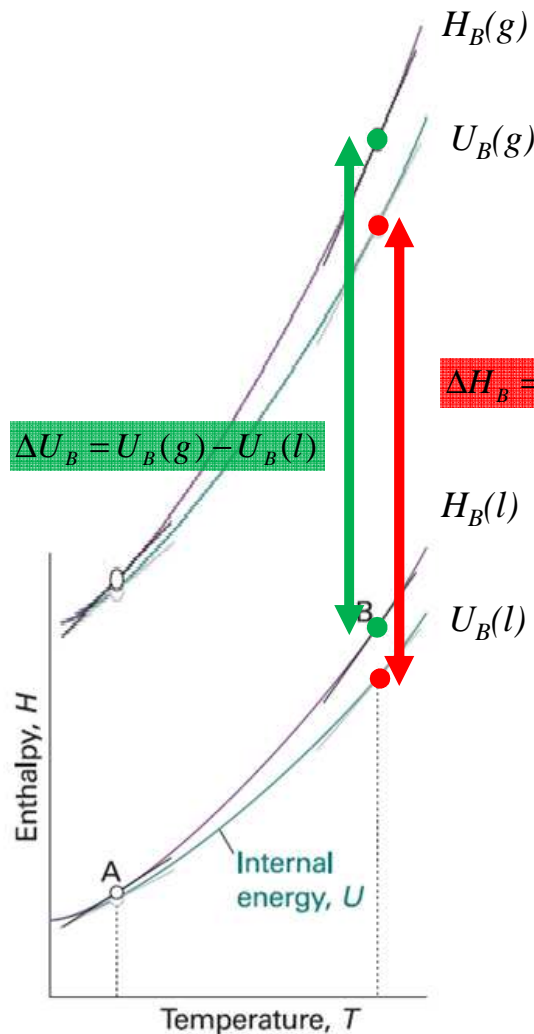
# 2.4 Předávání tepla: kalorimetrie

*H a U dvou fází,  $\Delta U$  a  $\Delta H$  přeměny*



# 2.4 Předávání tepla: kalorimetrie

## H a U dvou fází, $\Delta U$ a $\Delta H$ přeměny



viz odvození  $dH$

$$\begin{aligned}
 H + dH &= U + dU + (p + dp)(V + dV) = \\
 &= U + dU + pV + pdV + Vdp + dVdp = \\
 &= H + dU + pdV + Vdp
 \end{aligned}$$

/ roznásobím  $()()$

/ zanedbám  $dVdp$   
/ definice entalpie  
/ -H

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = dU + pdV \quad / p = \text{konst.}$$

$$dH > dU \quad p = \text{konst.}$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

## adiabatická expanze

$$dU = dq + dw \quad \text{adiabaticky}$$

$$dU = dw = -pdV$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$dw = -pdV = C_V dT$$

### ireverzibilně

$$w = -p\Delta V = C_V \Delta T$$

### reverzibilně

$$-pdV = C_V dT$$

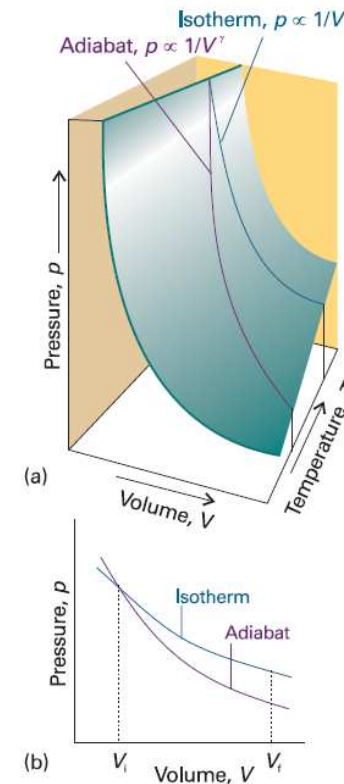
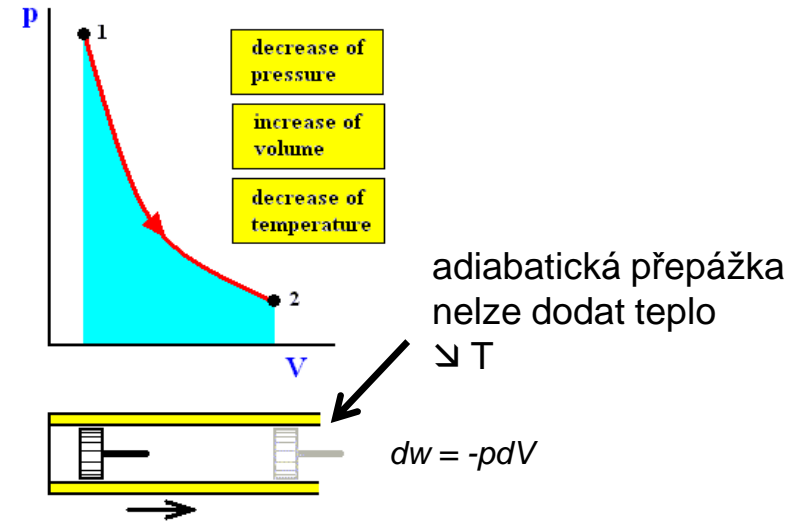
$$-\frac{nRT}{V} dV = C_V dT$$

.....

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c \quad c = C_V / nR$$

.....

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad \gamma = C_p / C_V$$



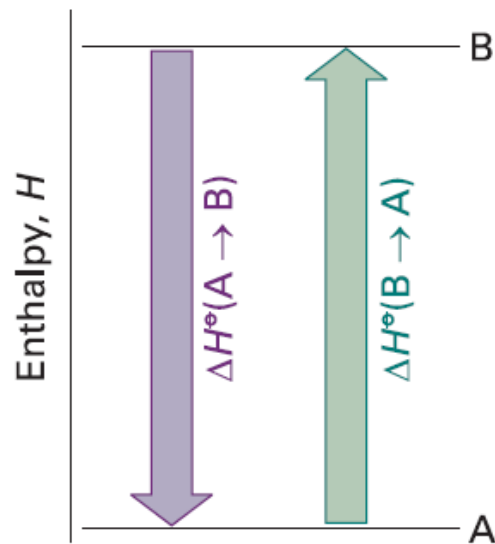
# 2.5 Termochemie

endotermický děj, exotermický děj

standardní entalpie přeměny  $p=10^5 \text{ Pa}$ ,  $T=298,15^\circ\text{C}$

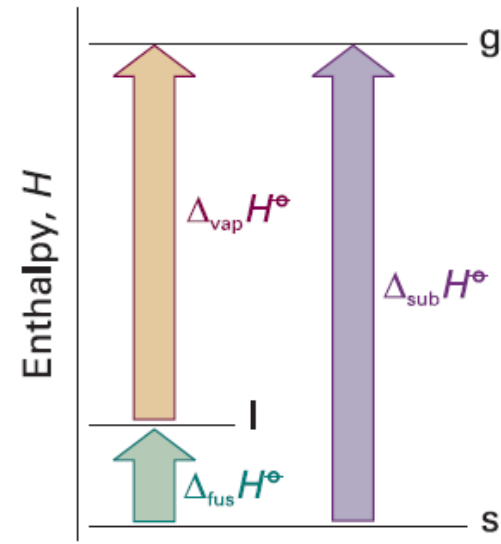
a) fyzikální přeměna (tání, tuhnutí, vypařování, kondenzace, sublimace, desubl.)

Lavoisierův zákon



Atkins P.W.: Physical Chemistry

Hessův zákon



Atkins P.W.: Physical Chemistry

b) chemická přeměna  
standardní slučovací entalpie

$$\Delta_f H^0(\text{prvek}) = 0$$

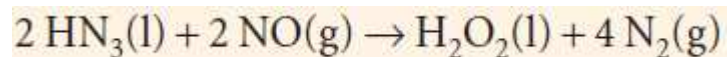
$$\Delta_f H^0(\text{H}^+, \text{aq.}) = 0$$

## 2.5 Termochemie

standardní reakční entalpie

$$\Delta_r H^0 = \sum_{\text{produkty}} \nu H_m^0 - \sum_{\text{reaktanty}} \nu H_m^0$$
$$\Delta_r H^0 = \sum_{\text{produkty}} \nu \Delta_f H_m^0 - \sum_{\text{reaktanty}} \nu \Delta_f H_m^0$$

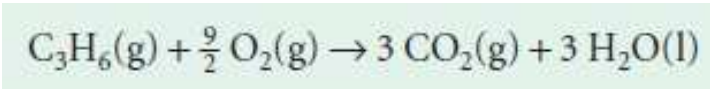
určete standardní reakční entalpii reakce



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus &= \{\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) + 4\Delta_f H^\ominus(\text{N}_2, \text{g})\} - \{2\Delta_f H^\ominus(\text{HN}_3, \text{l}) + 2\Delta_f H^\ominus(\text{NO}, \text{g})\} \\ &= \{-187.78 + 4(0)\} \text{ kJ mol}^{-1} - \{2(264.0) + 2(90.25)\} \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -896.3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

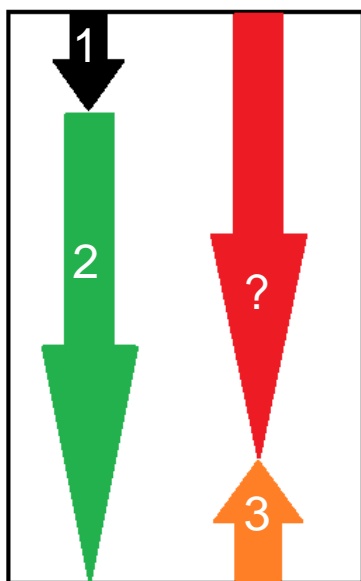
# 2.5 Termochemie

určete standardní spalovací entalpii propenu,



pokud známe následující standardní reakční tepla

1. hydrogenace propenu
2. spalování propanu
3. rozkladu vody

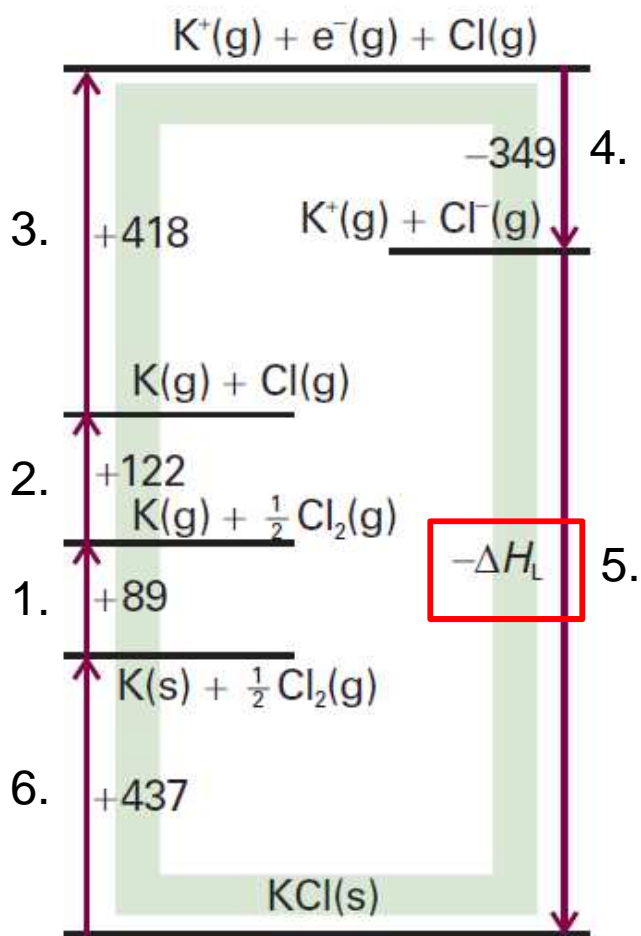


	$\Delta_r H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-124
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2220
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	+286
<hr/>	
? $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2058

musím jednu  $\text{H}_2\text{O}$  přičíst, aby byly v bilanci pouze 3 molekuly, jako je tomu v reakci, kterou analyzuji

# 2.5 Termochemie

určete entalpii desublimace pevného KCl z ionizovaného plynu



	$\Delta H/(\text{kJ mol}^{-1})$
1. Sublimation of K(s)	+89 [dissociation enthalpy of K(s)]
2. Dissociation of $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$	+122 [ $\frac{1}{2} \times$ dissociation enthalpy of $\text{Cl}_2(\text{g})$ ]
3. Ionization of K(g)	+418 [ionization enthalpy of K(g)]
4. Electron attachment to Cl(g)	-349 [electron gain enthalpy of Cl(g)]
5. Formation of solid from gas	$-\Delta H_L/(\text{kJ mol}^{-1})$
6. Decomposition of compound	+437 [negative of enthalpy of formation of KCl(s)]

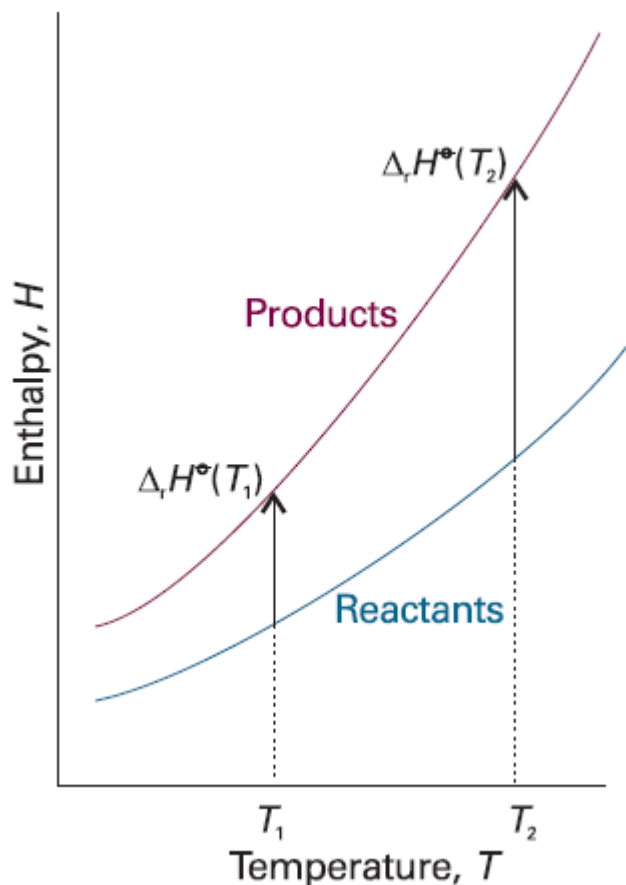
$$89 + 122 + 418 - 349 - \Delta H_L/(\text{kJ mol}^{-1}) + 437 = 0$$

$$\Delta H_L = +717 \text{ kJ mol}^{-1}$$



# 2.5 Termochemie

## teplotní závislost $\Delta H$



Atkins P.W.: Physical Chemistry

pro jednu látku

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_V$$

$$dH = C_p dT \quad / \text{integroji}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

pro reakci

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

Kirchhoffův zákon

$$\Delta_r H_{T_2} = \sum_{\text{prod}} \nu H_{m,T_2} - \sum_{\text{reakt}} \nu H_{m,T_2}$$

$$\Delta_r H_{T_1} = \sum_{\text{prod}} \nu H_{m,T_1} - \sum_{\text{reakt}} \nu H_{m,T_1}$$

$$\Delta_r C_p = \sum_{\text{prod}} \nu C_p - \sum_{\text{reakt}} \nu C_p$$

pokud je  $\Delta_r C_p$  teplotně nezávislé

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT &= \Delta_r C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = \Delta_r C_p [T]_{T_1}^{T_2} \\ &= \Delta_r C_p (T_2 - T_1) = \Delta_r C_p (\Delta T) \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (\Delta T)$$

jinak musím  $\Delta_r C_p$  vyjádřit jako fci T a integrovat