

## 5. Fenomenologická termodynamika

součásti  
termodynamiky:

■ klasická |  
fenomenologická |  
**rovnovážná**

~~čas~~  
~~struktura~~

■ statistická

✓ struktura  
(✓ kvantová fyzika)

■ nerovnovážná

✓ čas

# Logická struktura rovnovážné termodynamiky

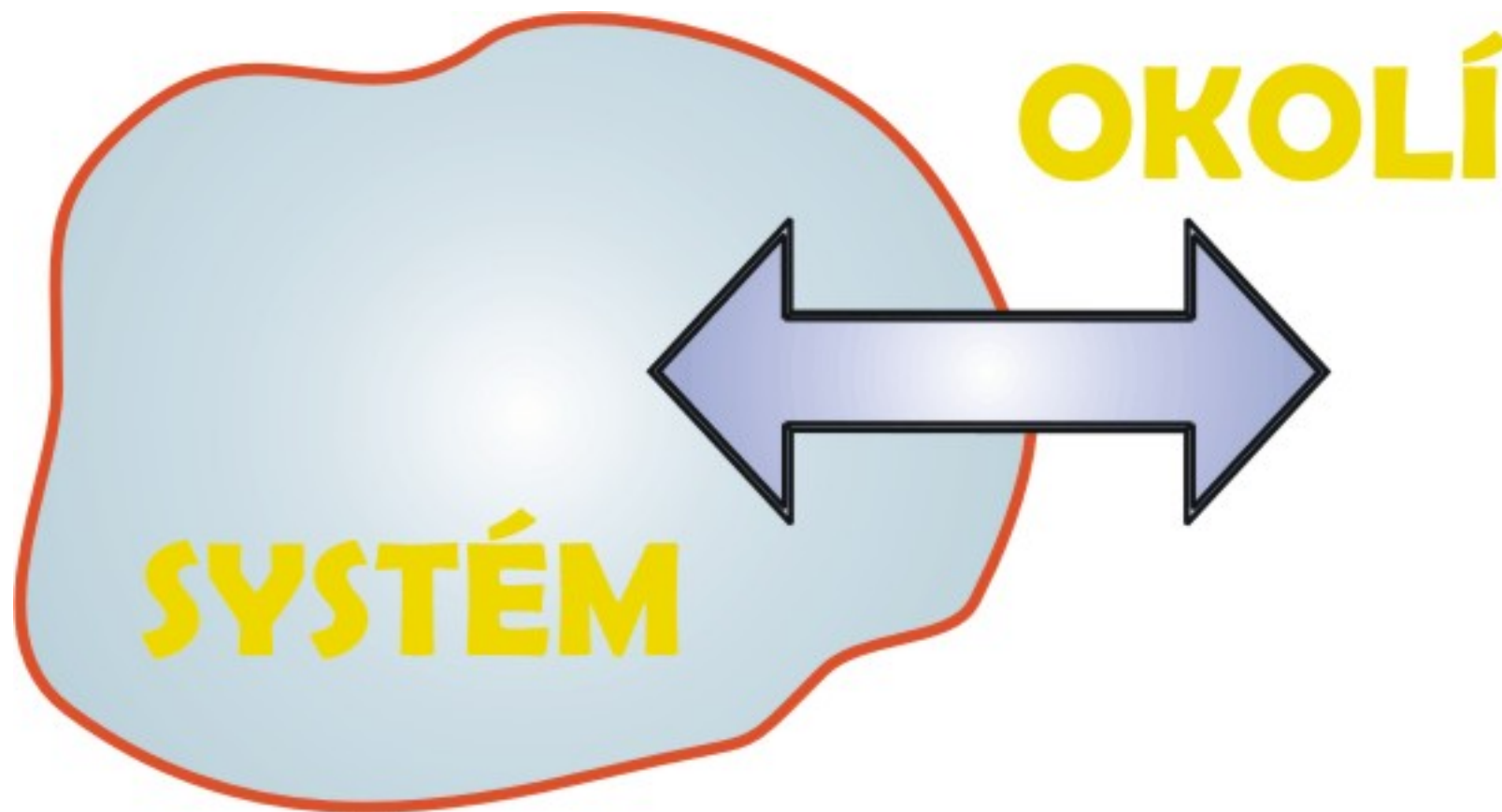
0. věta  $T$  rovnováha

1. věta  $U$  zachování energie ( $\Rightarrow H$ )

2. věta  $S$  samovolnost a rovnováha ( $\Rightarrow G, \mu, a$ )

3. věta chování blízko  $T = 0$

# Popis systému



nemění-li se látková množství, stav systému určují 2 proměnné

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial}$$

(s účinkem každého pole proměnné přibývají)

SÍLA

$$F = ma \quad 1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

TLAK

$$p = F / A \quad 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ N m}^{-2} \approx 0.1 \text{ MPa (normální tlak)}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$p^\ominus = 1 \text{ bar (přesně) ... standardní tlak}$$

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$$

ENERGIE  
(PRÁCE)

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} \hat{=} 96.48533 \text{ kJ mol}^{-1}$$

OBJEM

 $V$ 

$$1 \text{ L} = 1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3$$

KONCENTRACE

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_j n_j}$$

$$\text{molalita} / \text{mol kg}^{-1}; \text{ molarita} / \text{mol dm}^{-3}$$

$$T, U, S \rightarrow H, G, \mu, a, \dots$$

## dělení termodynamických veličin

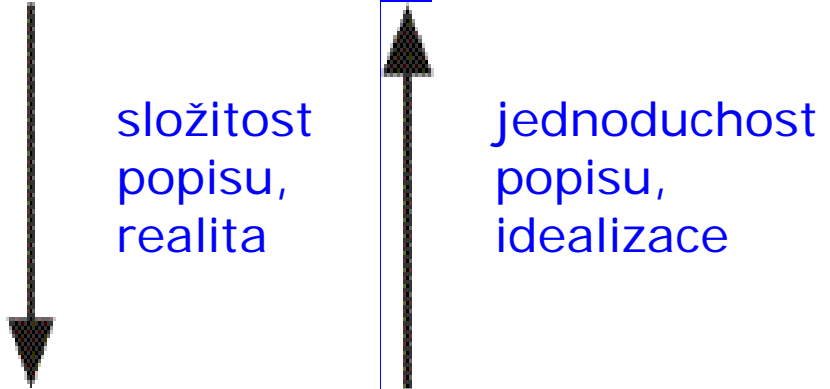
**INTENZÍVNÍ**  
nezávisí na velikosti

teplota  $T$   
koncentrace  $x_J$   
molární veličiny  
chemický potenciál  $\mu$   
aktivita  $a$   
hustota  $\rho$   
viskozita  
tlak  $p$   
...

**EXTENZÍVNÍ**  
úměrné velikosti

hmotnost  $m$   
objem  $V$   
látkové množství  $n$   
vnitřní energie  $U$   
entropie  $S$   
entalpie  $H$   
Gibbsova energie  $G$   
tepelné kapacity  
...

## klasifikace systémů

	přestup		
SYSTÉM	energie	látká	
izolovaný	NE	NE	 <p>složitost popisu, realita</p> <p>jednoduchost popisu, idealizace</p>
<b>uzavřený</b>	ANO	NE	
otevřený	ANO	ANO	

termodynamické děje ... změna stavu systému  
 počáteční stav („p“)  $\longrightarrow$  konečný stav („k“)

izotermicky

$$dT = 0$$

izobaricky

$$dp = 0$$

izochoricky

$$dV = 0$$

adiabaticky

$$dq = 0$$

- NELZE
- rovnovážně (vratně, reverzibilně)
- nerovnovážně (nevratně, ireverzibilně)

# STAVOVÉ VELIČINY

- závisí pouze na aktuálním stavu systému
- nezávisí na cestě (způsobu), po které se systém do daného stavu dostal
- nezávisí na historii systému
- stavové veličiny popisující systém jsou navzájem vázány, jen jejich určitý počet jsou nezávisle proměnné (nemění-li se látková množství, jsou právě 2 nezávislé)
- stavové funkce mají úplný (totální) diferenciál
- změnu stavové veličiny ( $p \rightarrow k$ ) můžeme vypočítat jako rozdíl (bilanci)



## ➤ ROVNOVÁHA

- „konečná stanice“ (bez vyrušování)
- stav, do kterého systém spěje
- makroskopický klid
- všechny makroskopické veličiny popisující systém mají konstantní hodnotu a toky (gradienty) veličin jsou nulové
- stacionární stav (nezávislý na čase) nemusí být rovnováhou (při konstantním, nenulovém toku)
- ustavení i udržení rovnováhy je založeno na mikroskopické dynamice
- rovnovážný děj může být obrácen infinitezimální změnou proměnné, je kvazistatický (myšlenková konstrukce)

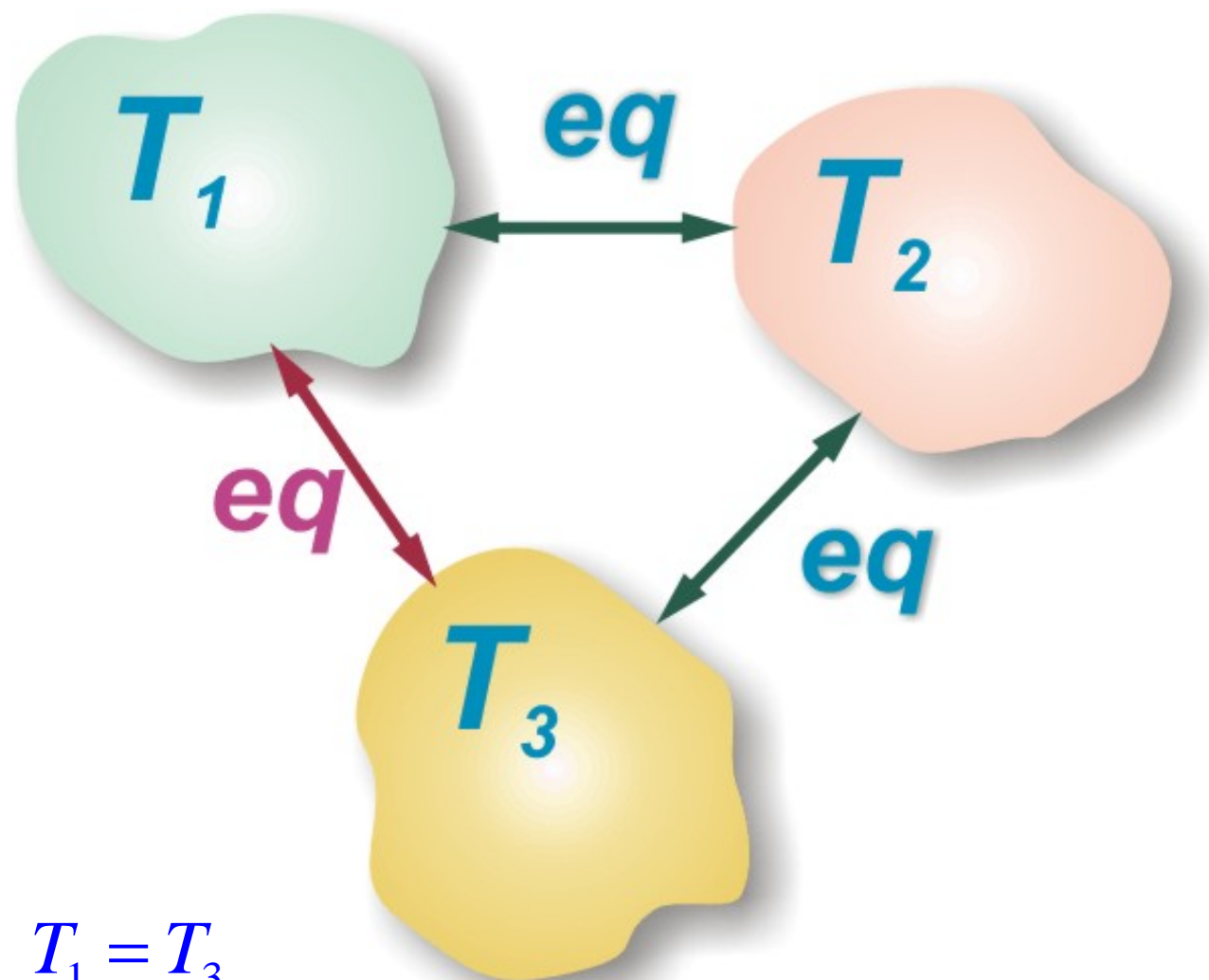
## ROVNOST A RELACE INTENZÍVNÍCH VELIČIN

- kritériem mechanické rovnováhy je tlak
- kritériem tepelné rovnováhy je teplota
- kritériem fázové | chemické rovnováhy je chemický potenciál

# TEPLOTA

- veličina, kterou měříme teplo(to)měrem ☺
- nezávisí na složení těles
- teplota je neklesající funkcí tepla
- teplota je **kritériem rovnováhy**
- **intenzívní** veličina
- **stavová** veličina
- teplota je integrálním dělitelem tepla (definice)
- teplota má praktickou stupnici

## 0. VĚTA



$$T_1 = T_2 \quad \& \quad T_2 = T_3 \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_3$$

# 1. VĚTA

izolovaný systém:

$$dU = 0$$

uzavřený systém:

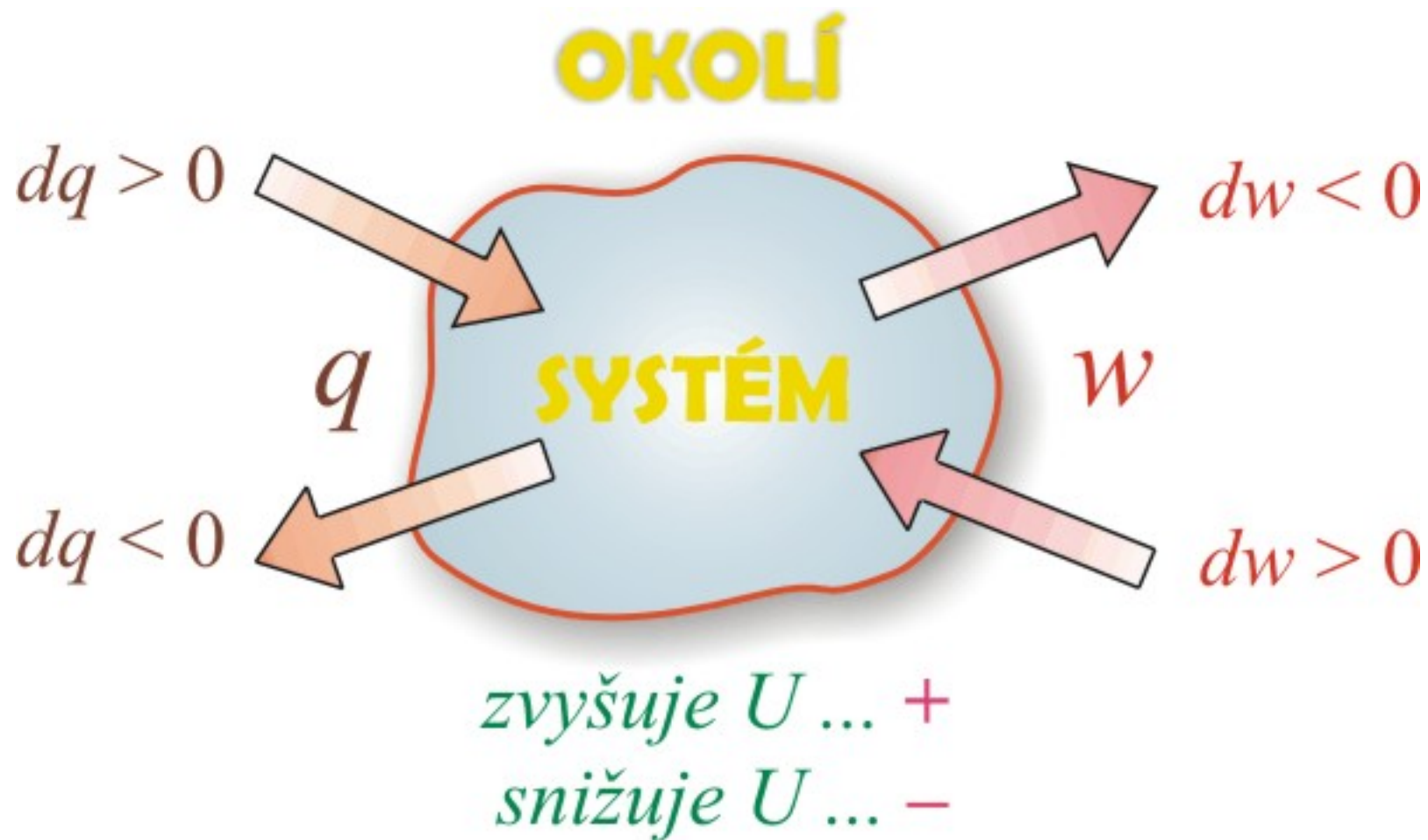
$$dU = dq + dw$$

kdykoliv:  $dq = dU - dw$

adiabaticky:  $dq = 0 \Rightarrow dU = dw_{\text{ad}}$

$q = \Delta U - w = w_{\text{ad}} - w$  ... mechanická definice tepla

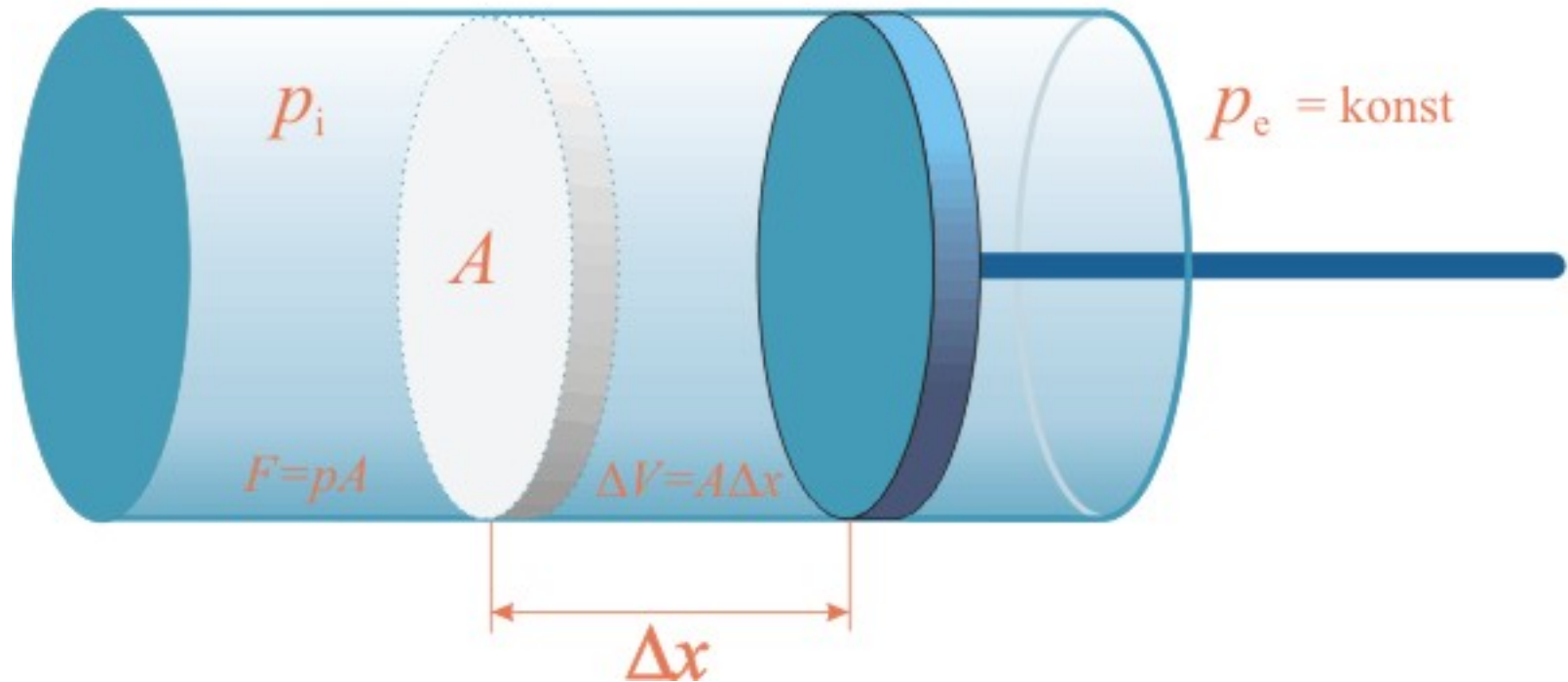
konvence (chemická):



fyzika používá opačné znaménko  $dw$  (aby maximální práce vykonaná systémem nebyla záporná)

PRÁCE  $w$ "  $pV$ -práce", "objemová", "expanzní"

$$w = F\Delta x = pA\Delta x = -p_e\Delta V$$

povrchová práce:  $dw = \gamma d\sigma$ elektrická práce:  $dw = Qd\phi$ celková práce:  $dw = -p_e dV + dw_{\text{extra}}$

expanze do vakua:

$$p_e = 0 \Rightarrow dw = 0 \Rightarrow w = 0$$

práce proti konstantnímu vnějšímu tlaku:

$$w = \int_{V_p}^{V_k} -p_e dV = -p_e \int_{V_p}^{V_k} dV = -p_e (V_k - V_p) = -p_e \Delta V$$

vratná práce při expanzi id(g):

$$p_e = p_i - dp \rightarrow dw = -p_e dV = -p_i dV = -p dV \quad [\text{rev.}]$$

$$w = -\int_{V_p}^{V_k} p(V) dV; \quad dT = 0 \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \quad [\text{id(g)}]$$

$$w = -\int_{V_p}^{V_k} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_p}^{V_k} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_k}{V_p}$$

vratná práce je maximální protože  $|p_{\text{ex}} dV|$  má v každém okamžiku maximální hodnotu

TEPLO  $q$ 

$$q = f(T) \quad \Delta T \approx \text{konst} \times q \quad \rightarrow \quad dT \propto dq$$

$$q = C(T) \Delta T \quad C(T) = \frac{q}{\Delta T} \quad \rightarrow \quad C = \frac{dq}{dT} \quad \rightarrow \quad C = \frac{\partial q}{\partial T}$$

$$C_m = \frac{C}{n} \quad \dots \quad \text{molární tepelná kapacita}$$

## 1. VĚTA

$$dU = dq + dw = dq - pdV \quad (\text{jen expanzní práce})$$

$$dV = 0 \quad \Rightarrow \quad dU = dq \quad \rightarrow \quad C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

tepelná kapacita za konstantního objemu – je stavovou veličinou

$$? \quad dp = 0 \quad ?$$



# ENTALPIE $H = U + pV$

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \quad (\text{mat.})$$

$$1.\text{v\text{e}ta: } dU = dq - pdV \quad (\text{fyz.})$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = dq - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp = dq + Vdp$$

$$dp = 0 \Rightarrow dH = dq \rightarrow C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

tepelná kapacita za konstantního tlaku – je stavovou veličinou

teplo  $q$  (nestavová veličina)  $\rightarrow$  stavová veličina

$$dV = 0 \rightarrow dq = dU \rightarrow C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$dp = 0 \rightarrow dq = dH \rightarrow C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

rozdíl tepelných kapacit:

	$C_{V,m} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$C_{p,m} - C_{V,m}$
He	12.48	20.79	8.31
N <sub>2</sub>	20.74	29.12	8.38
CO <sub>2</sub>	28.46	37.10	8.64

$$H = U + pV = U + nRT \quad \text{pro id(g)}$$

$$\text{derivace podle } T : \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + nR \quad \rightarrow \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

- tepelná kapacita je tím větší, čím má molekula více stupňů volnosti
- teplo – chaotické (náhodné) pohyby molekul
- práce – organizované pohyby molekul

# STAVOVÉ FUNKCE (podruhé)

stavové:  $T, U, S, H, G, V, p, C_V, C_p, \mu, a, \dots$

nestavové („cestové“):  $q, w$

$$\Delta U = \int_p^k dU = U_k - U_p \quad \text{totální diferenciál}$$

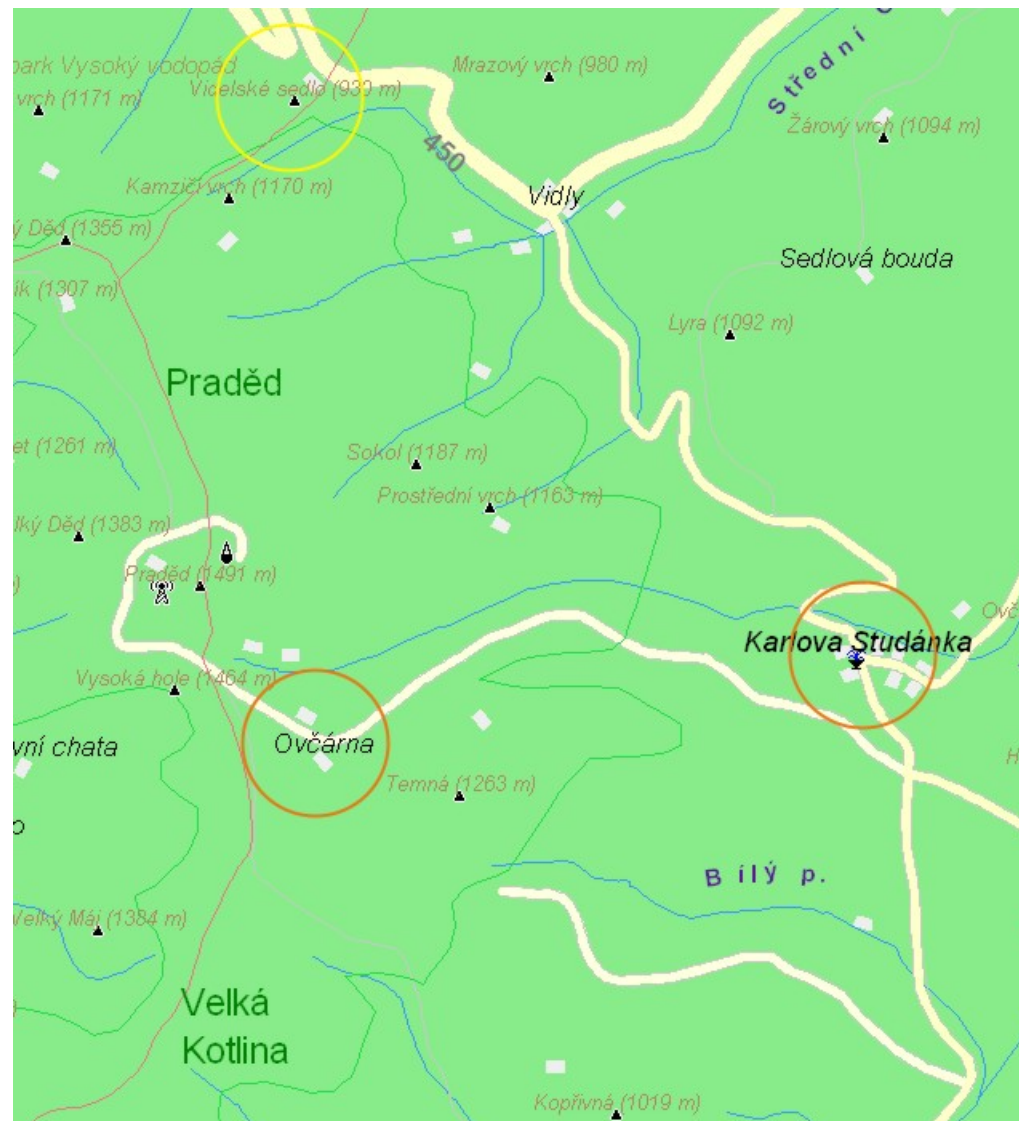
$$\Delta(SV) = \int_p^k d(SV) = (SV)_k - (SV)_p$$

$$q = \int_{p, \text{cesta}}^k dq \quad \left[ \dots \quad Dq, \dot{d}q, \delta q - \text{NE úplný diferenciál} \right]$$

# STAVOVÉ FUNKCE (potřetí)

stavová funkce  
se chová jako  
nadmořská výška  
– *nezávisí na cestě*,

„cestovní“ funkce  
je jako délka cesty  
– *závisí na tom,  
kudy jdeme*



# TERMOCHEMIE

exo- a endotermní, reakční entalpie, standardní stav,  
slučovací entalpie, závislost na teplotě

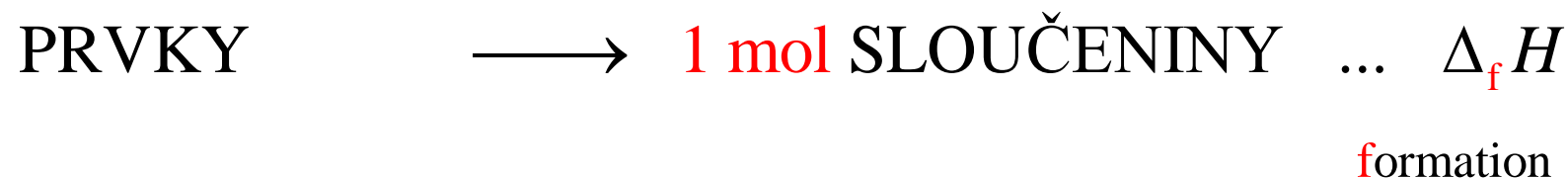
$$q \rightarrow \Delta U \quad \text{pro} \quad dV = 0 \quad \dots \quad q_V$$

$$q \rightarrow \Delta H \quad \text{pro} \quad dp = 0 \quad \dots \quad q_p$$

reakční entalpie:



slučovací entalpie:



DEF:  $\Delta_f H_{\text{prvek}}^\ominus \equiv 0$  pro prvky ve stavu referenční fáze při libovolné  $T$

## STANDARDNÍ STAV

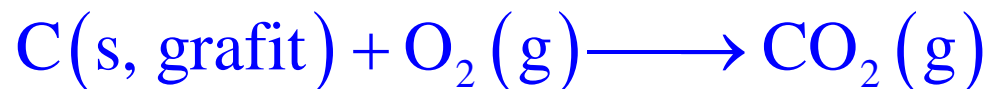
čistá („chemicky“) látka v čisté („fyzikálně“) formě (ne směs)  
při tlaku 1 bar a specifikované teplotě

1 bar =  $10^5$  Pa („normální“ tlak: 101325 Pa)  
nejčastěji  $T = 298.15$  K

(s), (l), (g)

$p^\ominus$ ,  $\Delta H^\ominus$ ,  $\Delta G^\ominus$ , ...

prvky ve stavu referenční fáze (většinou nejstabilnější modifikace)

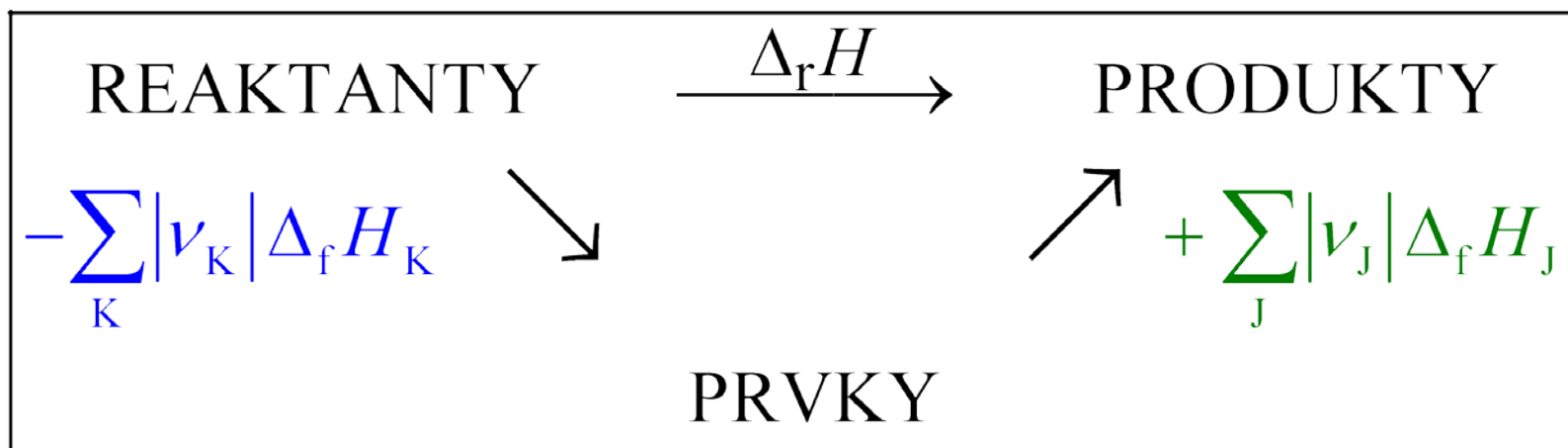


$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad T = 298.15 \text{ K}$$

chemická reakce:  $0 = \sum_J \nu_J J$

$\nu_J$  - stechiometrický koeficient **p**ozitivní pro **p**rodukty

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_f H_J^\ominus$$



Hessův zákon  $\equiv H$  je stavová funkce

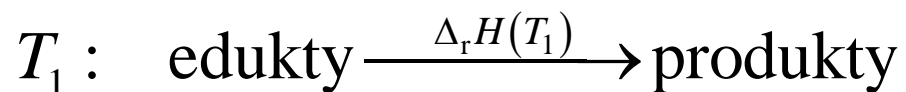
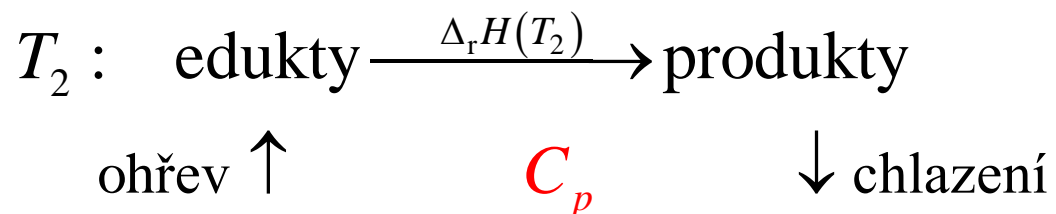


příklady standardních slučovacích entalpií  $\Delta_f H^\ominus (298.15) / \text{kJ mol}^{-1}$ 

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	-187.8		
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46.1		
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$	+50.6		
$\text{NO}_2(\text{g})$	+33.2		
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9.2		
$\text{NaCl}(\text{s})$	-411.2		
glukóza(s)	-1268		

# TEPLOTNÍ ZÁVISLOST $\Delta_r H$

$$T_1 < T_2$$



$$\Delta_r C_p = \sum_J \nu_J (C_{p,m})_J$$

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta_r C_p) dT$$

# Poznámky k matematice

## DERIVACE

funkce jedné proměnné:  $f(x) \rightarrow df = \frac{df}{dx} dx$

- derivace funkce vypovídá o vlivu proměnné na funkci
  - kvalitativně:
    - nulová derivace ... žádný vliv (konstanta); podmínka extrému
    - kladná derivace ... funkce roste, roste-li  $x$
    - záporná derivace ... funkce klesá, roste-li  $x$
  - kvantitativně:
    - derivace určuje funkci až na konstantu
    - funkci z derivace získáme integrací
    - konkrétní integrace může být náročným matematickým postupem, technická podstata je však velmi jednoduchá: sčítání malých příspěvků

funkce dvou (a více) proměnných:  $f(x, y) \rightarrow df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$

- derivace funkce vypovídají o vlivu proměnných na funkci ... (*vide ultra*)
- symbol " $\partial$ " místo " $d$ " říká, že derivace je parciální, postihuje jen část chování funkce, a to chování vůči proměnné, podle níž derivujeme
- je-li proměnných více než dvě, přibude na každou další jedna další parciální derivace
- změna (malá či velká) funkce více proměnných je zcela popsána jen při zahrnutí všech proměnných, tedy všech parciálních derivací; pak je diferenciál  $df$  úplný (totální)

Parciální derivace získáme „stejným derivováním“ jako u funkce jedné proměnné, při derivování si „všímáme“ jen proměnné podle níž derivujeme, ostatní proměnné jsou, pro účely tohoto derivování, konstantami.

*Příklady:*

$$f(x, y) = x^2 + y^2 \quad \dots \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 2x + 0; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 0 + 2y \quad \dots \quad df = 2x dx + 2y dy$$

$$V(T, p) = \frac{nRT}{p} \quad \dots \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2} \quad \dots \quad dV = \frac{nR}{p} dT - \frac{nRT}{p^2} dp$$

$$H(U, p, V) = U + pV \quad \dots \quad \left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_{p,V} = 1; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{U,V} = V; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{U,p} = p \quad \dots \quad dH = dU + V dp + p dV$$

$$G(H, T, S) = H - TS \quad \dots \quad \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,S} = 1, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,S} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{H,T} = -T \quad \dots \quad dG = dH - S dT - T dS$$

$$G(n_1, \dots, n_k, \mu_1, \dots, \mu_k) = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i \quad \dots \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_{j \neq i}, \mu_j} = \mu_i; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \mu_i}\right)_{n_j, \mu_{j \neq i}} = n_i \quad \dots \quad dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i$$