

Věta o střední hodnotě říká, že na daném intervalu spojitá funkce alespoň jednou nabývá své střední hodnoty.

Integrovaní je opačný proces k derivování, což znamená, že jestliže integrujeme nějakou funkci a výsledek následně derivujeme, dostaneme zpět původní funkci. Některé důležité integrály jsou uvedeny na přední předsádce. Mnoho dalších standardních integrálů bývá k dispozici v různých matematických tabulkách. Pro výpočet určitých i neurčitých integrálů je také možné použít matematický software. Užitečné jsou dvě integrační techniky:

Technika 1 (integrace per partes): pro dvě funkce f a g

$$\int f \frac{dg}{dx} dx = fg - \int g \frac{df}{dx} dx \quad [\text{MB1.9}]$$

Technika 2 (metoda parciálních zlomků): Pro výpočet integrálů tvaru

$$\int \frac{1}{(a-x)(b-x)} dx$$

kde a a b jsou konstanty, $a \neq b$, můžeme integrovaný výraz přepsat do tvaru

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right)$$

Integrací upraveného vztahu dostaneme

$$\begin{aligned} \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{1}{b-a} \left[\int \frac{dx}{a-x} - \int \frac{dx}{b-x} \right] = \\ &= \frac{1}{b-a} [-\ln(a-x) + \ln(b-x)] + \text{konstanta} \end{aligned} \quad [\text{MB1.10}]$$

První zákon termodynamiky

2

Tato kapitola uvádí některé základní pojmy termodynamiky. Je zaměřena na zákon zachování energie, tj. experimentální zkušenost, že energie se buď uvolňuje, nebo spotřebovává, ale nezaniká. Uvidíme, jak se tento princip může využít pro určování energetických změn, které doprovázejí fyzikální a chemické procesy. Velká část kapitoly vysvětluje způsoby, jakými systém může vyměňovat energii s okolím: je to ve formě vykonané či přijaté práce, nebo ve formě uvolněného či spotřebovaného tepla. Důležitým pojmem kapitoly je entalpie, což je velmi užitečná vlastnost pro sledování a bilancování tepelných efektů (nebo požadavků) fyzikálních procesů a chemických reakcí probíhajících za konstantního tlaku. Dále budou představeny některé účinné nástroje termodynamiky, pomocí kterých je možné získat vztahy mezi různými veličinami. Měli bychom se též seznámit s velmi užitečným aspektem termodynamiky, který spočívá v tom, že vlastnosti systému můžeme získat i nepřímo, vhodnou kombinací měřitelných veličin. Vztahy, které odvodíme, nám například pomohou probrat zkapalňování plynů či najít souvislost mezi tepelnými kapacitami látek měřenými za různých podmínek.

Uvolněná energie může být použita jako zdroj tepla (např. když topíme v peci), k uskutečnění mechanické práce (např. když spalujeme palivo v motoru) nebo k produkci elektrické práce (např. když chemická reakce nutí elektrony obíhat v elektrickém obvodu). V chemii se setkáváme s různými reakcemi. Některé mohou být využívány k produkci tepla a práce, jiné se využívají čistě pro získávání určitých produktů, další pak zajišťují fungování živých organismů. **Termodynamika**, tj. věda studující přeměny energie, nám umožňuje kvantitativně diskutovat okolnosti chemických reakcí a provádět užitečné předpovědi.

2.1 Základní pojmy

Pro účely termodynamiky se svět (či vesmír) dělí na dvě části – systém a jeho okolí. **Systém** je ta část světa, která nás aktuálně zajímá. Může to být reaktor, motor, elektrochemický článek, biologická buňka apod. **Okolí** zahrnuje oblast, která se nachází mimo systém. Typ systému je dán charakterem rozhraní, které odděluje systém od okolí (viz **Obr. 2.1**). Systém se nazývá **otevřený**, jestliže hmota může procházet rozhraním oddělujícím systém a okolí. Jestliže hmota rozhraním nemůže procházet, je systém **uzavřený**. Otevřený i uzavřený systém však může s okolím vyměňovat energii. Například uzavřený systém může expandovat a v důsledku toho zvedat nějakou zátěž patřící do okolí. Jestliže okolí má jinou teplotu než systém, může docházet k předávání energie i jiným způsobem. **Izolovaný systém** je takový uzavřený systém, který s okolím nemá ani mechanický, ani tepelný kontakt.

2.1.1 Práce, teplo a energie

Důležité pojmy:

- Práce se koná, aby se vyvolal pohyb proti síle působící opačným směrem; energie je schopnost konat práci.
- Zahřívání je přenos energie využívající neuspořádaný pohyb molekul; práce je přenos energie využívající uspořádaný pohyb molekul.

2. První zákon termodynamiky

2.1 Základní pojmy

2.1.1 Práce, teplo a energie

2.1.2 Vnitřní energie

2.1.3 Objemová práce

2.1.4 Tepelné efekty

2.1.5 Entalpie

I-2.1 Využití v biochemii a výzkumu materiálu. Diferenční skenovací kalorimetrie

2.1.6 Adiabatické děje

2.2 Termochemie

2.2.1 Standardní entalpie

I-2.2 Využití v biologii. Potravinová a zdroj energie

2.2.2 Standardní slučovací entalpie

2.2.3 Teplotní závislost reakční entalpie

2.3 Stavové funkce a totální diferenciál

2.3.1 Totální a neúplný diferenciál

2.3.2 Změny vnitřní energie

2.3.3 Jouleův–Thomsonův jev

Seznam nejdůležitějších vztahů

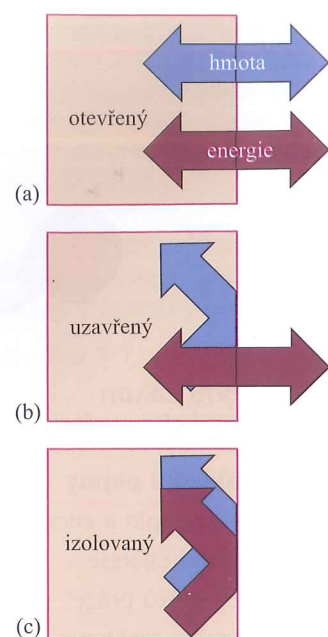
Doplňující informace

Otázky

Cvičení

Problémově orientované úlohy

Matematický základ 2: Funkce více proměnných



Obr. 2.1: (a) Otevřený systém může vyměňovat s okolím hmotu i energii. (b) Uzavřený systém může s okolím vyměňovat energii, ne však hmotu. (c) Izolovaný systém nemůže s okolím vyměňovat ani hmotu, ani energii

Přestože se termodynamika zabývá pozorováním makroskopických systémů, je velmi užitečné pochopit molekulovou podstatu těchto pozorování. Nejprve bychom vždy měli vysvětlit makroskopické jevy, na kterých je termodynamika založena, a pak poskytnout jejich molekulovou interpretaci.

2.1.1.1 Definice pojmů

Termodynamika považuje **schopnost konat práci** za základní charakteristiku systému. **Práce** se koná, aby se dosáhlo pohybu proti síle působící opačným směrem. Jednoduchým příkladem je děj, při kterém se zvedá závaží proti působící gravitační síle. Systém konající práci může být v principu využit k pohybu zátěže, která se nachází mimo systém, tj. v okolí. Příkladem konané práce může být expanze plynu, při které se zvedá píst, jehož pohyb může být využit ke zvedání břemen. Chemická reakce, která vyvolává průchod elektrického proudu obvodem, také koná práci, neboť daný elektrický proud může být použit pro pohon motoru zvedajícího břemeno.

Energie systému je schopnost konat práci. Jestliže je systému dodána práce (např. kompresí plynu nebo stlačením pružiny), je schopnost systému konat práci zvýšena – energie systému vzroste. Když naopak systém koná práci (např. píst se díky expanzi pohybuje směrem ven nebo pružina se uvolňuje ze svého stlačení), energie systému se snižuje a systém pak má menší schopnost konat práci. Jak bylo dokázáno experimentálně, energie systému může být zvýšena i jinak než dodanou prací. Jestliže se energie systému změní v důsledku teplotního rozdílu mezi systémem a okolím, říkáme, že energie byla přenesena ve formě **tepla**. Když například teplota vody v kádince (systému) je zvýšena ponorným ohřívacem, je tím zároveň zvýšena schopnost systému konat práci. Teplá voda může totiž vykonat více práce než stejné množství studené vody. Ne všechna rozhraní mezi systémem a okolím mohou však umožnit přenos energie, a to i v případě, že teploty systému a okolí jsou různé. Rozhraní, která umožňují přenos energie ve formě **tepla**, se nazývají **diatermická**. Rozhraní, která toto neumožňují, jsou **adiabatická**.

Exotermický děj je takový děj, který uvolňuje do okolí energii ve formě **tepla** (všechny spalovací reakce jsou exotermické). **Endotermický děj** je takový děj, u kterého je energie ve formě **tepla** přijímána z okolí (příkladem endotermického děje je vypařování vody). Stručně můžeme říci, že energie je při exotermickém ději jako **teplo** přenášena ze systému do okolí a při endotermickém ději opačně, tj. z okolí do systému, opět jako **teplo**. Je nutné však mít na paměti, že **teplo** je proces (přenos energie v důsledku rozdílu teplot) a že to není přenos nějakého subjektu. Endotermický děj probíhající v diatermické nádobě má za následek to, že energie proudí do systému tak dlouho, dokud nedojde k vyrovnání teploty systému s teplotou okolí. Při exotermickém ději ve stejné diatermické nádobě dochází k odvodu **tepla** do okolí. Jestliže však endotermický děj probíhá v adiabatické nádobě, je jeho následkem snížení teploty systému (při exotermickém ději naopak zvýšení teploty). Uvedené okolnosti jsou shrnuty na **Obr. 2.2**.

2.1.1.2 Molekulová interpretace tepla a práce

Z mikroskopického pohledu ohřívání znamená přenos energie využívající nahodilý pohyb molekul v okolí. Nahodilý pohyb molekul se nazývá **termický pohyb**. Termický pohyb molekul v okolí (v okolí s vyšší teplotou) stimuluje molekuly systému s nižší teplotou k intenzivnějšímu pohybu, což má za následek zvýšení energie systému. Naopak jestliže systém ohřívá své okolí, molekuly systému stimulují molekuly okolí k termickému pohybu (viz **Obr. 2.3**).

Naproti tomu **práce** znamená přenos energie, který využívá organizovaný pohyb v okolí (viz **Obr. 2.4**). Jestliže se závaží zvedá, jsou jeho atomy v organizovaném pohybu nahoru, nebo když klesá, pohybují se dolů. Stejně tak atomy v pružině jsou při jejím stlačování v organizovaném pohybu. Také elektrony způsobující elektrický proud se pohybují jedním směrem. Když tedy systém koná práci, usměňuje atomy, molekuly či elektrony v okolí k organizovanému pohybu.

Naopak je-li práce systému dodávána, jsou atomy, molekuly či elektrony okolí v uspořádaném pohybu použity pro přenos energie do systému. Příkladem toho může být klesající závaží stlačující systém pod pístem.

K rozlišení mezi prací a teplem dochází v okolí. O **teple** se jedná, když je energie přenášena za využití neorganizovaného pohybu částic okolí. O **práci** se pak jedná při přenosu energie organizovaným pohybem částic okolí, a to i přes to, že se přitom v systému vyvolává termický pohyb molekul. Například při adiabatické kompresi plynu je práce systému dodána tím, že se atomy závaží pohybují směrem do systému. Klesající závaží s pístem pak způsobuje nárůst průměrné rychlosti molekul systému a díky jejich vzájemným kolizím se tento pohyb rychle stává nahodilým. Systematický pohyb závaží tedy stimuluje v systému termický pohyb molekul. Přesto se ale jedná o práci.

2.1.2 Vnitřní energie

Důležité pojmy:

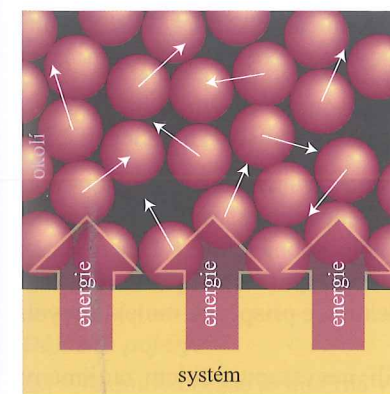
- Vnitřní energie, tj. celková energie systému, je stavová funkce.
- Ekvipartiční teorém můžeme použít pro odhad jednotlivých příspěvků vnitřní energie, které lze vypočítat z klasických pohybových zákonů.
- První termodynamický zákon konstatuje, že vnitřní energie izolovaného systému je konstantní.

V termodynamice se celková energie systému nazývá **vnitřní energie** a značí se U . Vnitřní energii tvoří celková kinetická a potenciální energie molekul systému. Když systém z výchozího stavu s vnitřní energií U_i přejde do koncového stavu s vnitřní energií U_f , pro změnu vnitřní energie ΔU platí

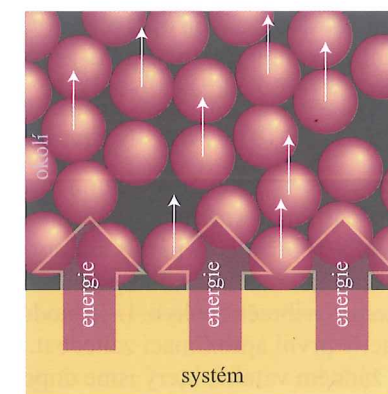
$$\Delta U = U_f - U_i \quad [2.1]$$

Tato konvence se v termodynamice používá pro všechny stavové funkce systému. Pro změnu obecné stavové funkce X lze napsat $\Delta X = X_f - X_i$ (Indexy „i“ a „f“ pocházejí z anglického *initial* a *final*. Pozn. překl.)

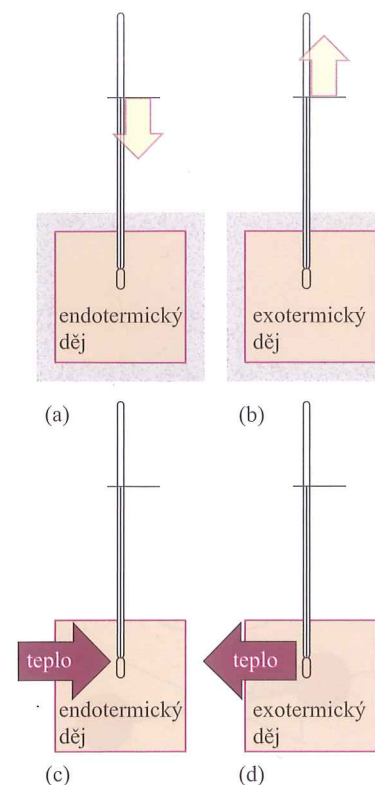
Vnitřní energie je **stavová funkce**, což znamená, že její hodnota závisí pouze na daném stavu systému a nezávisí na tom, jakým způsobem bylo stavu dosaženo. Vnitřní energie je tedy funkcí veličin, které určují daný aktuální stav systému. Změna takové libovolné veličiny, např. tlaku, vede ke změně vnitřní energie. Sku-



Obr. 2.3: Když je energie předávána do okolí ve formě **tepla**, přenos stimuluje nahodilý pohyb molekul. Přenos energie z okolí do systému využívá nahodilý (termický) pohyb molekul v okolí



Obr. 2.4: Když systém koná práci, je přenos energie spojen s organizovaným pohybem molekul v okolí. Například zobrazené atomy mohou být součástí závaží, které je nadzvedáváno. Opačně platí, že organizovaný pohyb atomů okolí, např. při zatěžkávání pístu závažím, znamená, že systému je dodávána práce



Obr. 2.2: (a) Když v adiabatickém systému proběhne endotermický děj, teplota poklesne. (b) Jestliže je děj exotermický, teplota vzroste. (c) Když endotermický děj proběhne v systému s diatermickými stěnami, energie vstupuje do systému ve formě **tepla** a teplota v systému zůstává nezměněna. (d) Jestliže je děj exotermický, energie vystupuje ze systému ve formě **tepla** a proces je izotermický

tečnost, že se jedná o stavovou funkci, je velmi důležitá a má další souvislosti, kterými se budeme zabývat v odst. 2.3.1.

Vnitřní energie je extenzivní veličina systému (viz odd. F.3) a její jednotka je joule ($1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$, viz odd. F.4). Molární vnitřní energie, což je vnitřní energie systému dělená jeho látkovým množstvím, je intenzivní veličina. Obvykle se udává v kJ mol^{-1} .

2.1.2.1 Molekulová interpretace vnitřní energie

Každá molekula má určitý počet pohybových stupňů volnosti, které souvisejí s její schopností translace (tj. pohybu těžiště molekuly prostorem), rotace (rotace molekuly kolem jejího těžiště) a vibrace (změny délky a úhlu vazeb v molekule při nehybném těžišti). Mnoho fyzikálních a chemických vlastností závisí na energii související s uvedenými pohybovými módy. Například chemická vazba se může rozštěpit, jestliže se v ní zkoncentruje hodně energie, která se může projevat třeba jako silná vibrace.

Ekvipartiční princip klasické mechaniky byl popsán v odd. F.5. Podle něj je průměrná energie kvadratického příspěvku k celkové energii rovna $\frac{1}{2}kT$. Jak bylo ukázáno v odd. F.5, pro atom, který se může volně pohybovat v trojrozměrném prostoru, je střední kinetická energie $\frac{3}{2}kT$. Celková energie jednoatomového ideálního plynu je pak $\frac{3}{2}NkT$, neboli $\frac{3}{2}nRT$ (protože $N = nN_A$ a $R = N_A k$). Na základě toho můžeme molární vnitřní energii vyjádřit jako

$$U_m(T) = U_m(0) + \frac{3}{2}RT \quad (\text{jednoatomový plyn; pouze translace}) \quad (2.2a)$$

kde $U_m(0)$ je molární vnitřní energie při $T = 0$, kdy je všechen translační pohyb utlumen a jediný příspěvek k vnitřní energii pochází z vnitřní struktury atomů. Z uvedené rovnice vyplývá, že vnitřní energie ideálního plynu vzrůstá lineárně s teplotou. Při 25°C je hodnota $\frac{3}{2}RT = 3,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, takže translační pohyb přispívá k molární vnitřní energii plynu přibližně hodnotou 4 kJ mol^{-1} .

Pokud je plyn tvořen molekulami, je nutné uvažovat také efekty rotace a vibrace. Lineární molekuly, jako je např. N_2 nebo CO_2 , mohou rotovat kolem dvou os kolmých ke spojnici atomů (viz Obr. 2.5), takže tyto molekuly mají dva rotační stupně volnosti. Každý z nich přispívá k vnitřní energii členem $\frac{1}{2}kT$. Střední rotační energie je tedy kT a rotační příspěvek k celkové molární vnitřní energii je RT . Součtem translačního a rotačního příspěvku získáme

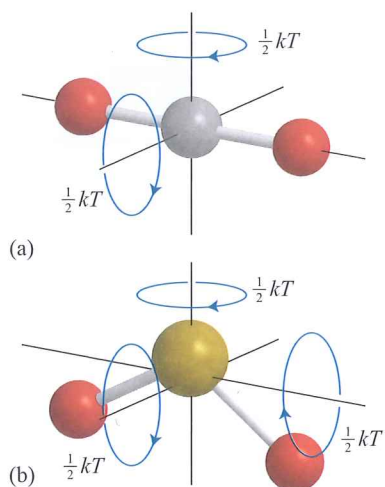
$$U_m(T) = U_m(0) + \frac{5}{2}RT \quad (\text{lineární molekula; pouze translace a rotace}) \quad (2.2b)$$

Nelineární molekuly, např. CH_4 nebo H_2O , mohou rotovat kolem tří os. Každý stupeň volnosti pohybu opět přispívá k celkové vnitřní energii dílem $\frac{1}{2}kT$. Střední rotační energie v tomto případě je $\frac{3}{2}kT$, což odpovídá příspěvku $\frac{3}{2}RT$ k molární vnitřní energii. Znamená to tedy, že

$$U_m(T) = U_m(0) + 3RT \quad (\text{nelineární molekula; pouze translace a rotace}) \quad (2.2c)$$

Ve srovnání s jednoatomovými plyny vzrůstá tedy vnitřní energie s teplotou se dvojnásobnou směrnicí. Můžeme proto říci, že jeden mol plynu s nelineárními molekulami pro stejný nárůst teploty potřebuje dvojnásobné množství energie než jeden mol jednoatomového plynu. Při běžných teplotách molekuly nemají příliš významný vibrační pohyb. U jednoduchých molekul lze příspěvek molekulových vibrací v první aproximaci zanedbat.

V žádném vztahu, který jsme doposud odvodili, nevystupuje objem zaujímaný molekulami. V ideálním plynu také neexistují žádné mezimolekulové síly, takže vzdálenost mezi molekulami nemá vliv na vnitřní energii. **Vnitřní energie ideálního plynu tedy nezávisí na objemu, který plyn zaujímá.** Vnitřní energie systému, ve kterém molekuly vzájemně interagují, ale musí také obsahovat příspěvek potenciální energie těchto molekulových interakcí. Pro tento případ však nelze napsat obecný jednoduchý vztah. Z molekulového pohledu však vyplývá důležitý závěr, že pokud teplota systému vzroste, vzroste také vnitřní energie, neboť různé stupně volnosti pohybu postupně nabývají na významu.



Obr. 2.5: Rotační stupně volnosti molekul a jim odpovídající průměrné energie při dané teplotě T . (a) Lineární molekula může rotovat kolem dvou os kolmých ke spojnici atomů. (b) Nelineární molekula může rotovat kolem tří vzájemně kolmých os

Stručný komentář: Vnitřní energie nezahrnuje kinetickou energii pocházející z pohybu samotného systému, jako je např. kinetická energie Země obíhající kolem Slunce. Vnitřní energie je pouze energie „uvnitř“ systému. Rovněž tak nezahrnuje potenciální energii systému jako celku.

2.1.2.2 Formulace prvního termodynamického zákona

Bylo experimentálně zjištěno, že vnitřní energie systému se může měnit v důsledku práce a tepla, které systém přijímá nebo vydává. Podle chování okolí rozpoznáme, jakým způsobem systém přenesl energii. (Vidíme-li, že závaží se zvedá či klesá, víme, že se energie přenáší ve formě práce. Vidíme-li, že led v okolí taje, víme, že se energie přenáší ve formě tepla.) Systém však, na rozdíl od nás, způsob přenosu energie nerozlišuje. Teplo a práce jsou ekvivalentní způsoby změny vnitřní energie systému. Systém se chová jako banka: přijímá vklady v jakékoliv měně, ale uchovává rezervy pouze ve formě vnitřní energie. Kromě toho bylo také experimentálně prokázáno, že když je systém izolovaný od okolí, nedochází k žádné změně jeho vnitřní energie. Souhrn těchto experimentálních pozorování je znám jako **první termodynamický zákon**, který je formulován takto:

Vnitřní energie izolovaného systému je konstantní.

první termodynamický zákon

Není možné použít systém pro vykonání práce, izolovat ho a pak očekávat, že bude mít stejnou kapacitu pro konání další práce. Je experimentálně prokázáno, že neexistuje „perpetuum mobile“, tj. stroj, který by konal práci, aniž by spotřebovával palivo nebo jiný zdroj energie.

Uvedené skutečnosti mohou být shrnuty následovně:

$$\Delta U = q + w \quad \text{matematická formulace prvního termodynamického zákona} \quad (2.3)$$

kde ΔU je změna vnitřní energie, která byla způsobena tím, že si systém s okolím vyměnil teplo q a práci w .

Rovnice (2.3) v sobě zahrnuje skutečnost, že teplo a práce jsou ekvivalentní a že vnitřní energie izolovaného systému (u kterého $q = 0$ a $w = 0$) je konstantní. Rovnice také říká, že změna vnitřní energie uzavřeného systému se rovná energii, která ve formě tepla a práce prochází rozhraním mezi systémem a okolím. Zahrnuje znaménkovou konvenci, podle které **w a q mají kladné hodnoty, když je příslušná energie přenesena směrem do systému, a mají záporné hodnoty, když systém příslušnou energii vydává.** Na změnu energie ve formě tepla a práce tedy pohlížíme z pozice systému.

Názorný příklad: Elektrický motor každou sekundu vydá 15 kJ energie ve formě práce a 2 kJ ve formě tepelných ztrát. Změna vnitřní energie motoru je pak každou sekundu

$$\Delta U = -2 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = -17 \text{ kJ}$$

Předpokládejte, že při stlačení pružiny byla dodána práce 100 J , ale 15 J bylo přitom do okolí odvedeno ve formě tepla. Změna vnitřní energie pružiny je pak

$$\Delta U = 100 \text{ kJ} - 15 \text{ kJ} = +85 \text{ kJ}.$$

2.1.3 Objemová práce

Důležité pojmy:

- Objemová práce je úměrná vnějšímu tlaku.
- Při expanzi do vakua (proti nulovému tlaku) se nekoná žádná práce.
- Objemová práce proti stálému vnějšímu tlaku je úměrná danému tlaku a změně objemu.
- Při vratné expanzi se vnější tlak v každém okamžiku vyrovnává s tlakem uvnitř systému.
- Vratná práce ideálního plynu za konstantní teploty je logaritmickou funkcí objemu.

Pro účely výpočtu je výhodné přejít k infinitezimálním (nekonečně malým) změnám stavu (např. teploty) a k infinitezimálním změnám vnitřní energie, dU . Výměny tepla a práce s okolím pak označíme dq a dw a rovn. (2.3) můžeme přepsat do tvaru

$$dU = dq + dw \quad (2.4)$$

Pro použití tohoto vztahu musíme být schopni dq a dw vztáhnout i na děje probíhající v okolí.

Nyní se začneme zabývat pojmem **objemová práce**, tj. takovou prací, která je spojena se změnou objemu. Tento typ práce zahrnuje práci, kterou plyn vykoná, jestliže expanduje (kladná změna objemu), nebo práci, kterou je nutno dodat pro kompresi plynu (negativní změna objemu). Mnoho chemických reakcí vede k tvorbě plynů (např. tepelný rozklad uhličitánu vápenatého nebo spalování oktánu). Termodynamický popis těchto reakcí pak závisí také na práci, která je nutná k vytvoření prostoru pro vznikající plyny.

2.1.3.1 Obecný vztah pro práci

Výpočet objemové práce pramení z fyzikální definice, která říká, že práce potřebná pro posunutí objektu o vzdálenost dz proti opačně působící síle F je

$$dw = -F dz \quad \text{obecná definice práce} \quad (2.5)$$

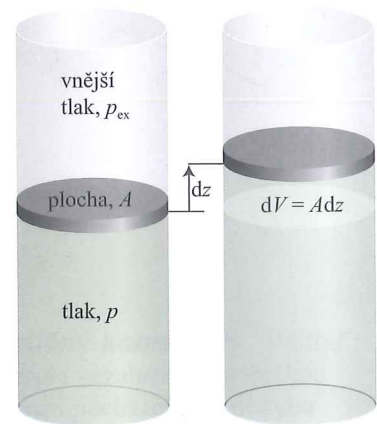
Záporné znaménko v uvedené rovnici naznačuje, že pokud systém pohybuje nějakým objektem proti síle o velikosti F a pokud v systému nedochází k žádným jiným změnám ($dq = 0$), jeho vnitřní energie klesá. Jinými slovy jestliže dz má kladnou hodnotu, pak je dw je záporné (systém konal práci), a proto vnitřní energie systému klesla, tedy $dU < 0$.

Uvažujme nyní zařízení uvedené na **Obr. 2.6**. Je to systém ve válcové nádobě uzavřené nehmotným, ale dokonale těsnícím pístem, který se může pohybovat bez tření. Plocha pístu je A . Jestliže na píst působí vnější tlak p_{ex} , je síla působící na vnější stranu pístu $F = p_{ex}A$. Pokud systém expanduje proti vnějšímu tlaku p_{ex} o vzdálenost dz , je vykonaná práce $dw = -p_{ex}A dz$. Součin $A dz$ je ale změna objemu odpovídající příslušné expanzi. Uvedené souvislosti lze zobecnit tak, že práce vykonaná či dodaná při změně objemu systému dV proti tlaku p_{ex} je

$$dw = -p_{ex} dV \quad \text{objemová práce} \quad (2.6a)$$

Pro získání celkové práce v případě, že se objem mění ze své počáteční hodnoty V_i do své konečné hodnoty V_f , výraz integrujeme v mezích od V_i do V_f

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV \quad (2.6b)$$



Obr. 2.6: Když se píst o ploše A posune vzhůru o vzdálenost dz , vytlačí objem $dV = A dz$. Vnější tlak může být reprezentován závažím ležícím na pístu. Síla, proti které probíhá expanze, je $F = p_{ex}A$

Tabulka 2.1: Různé typy prací^{*)}

| Typ práce | dw | Komentář | Jednotka† |
|------------|------------------|---|---------------------|
| objemová | $-p_{ex} dV$ | p_{ex} je vnější tlak dV je změna objemu | Pa m^3 |
| povrchová | $\gamma d\sigma$ | γ je povrchové napětí $d\sigma$ je změna plochy | $N m^{-1}$ m^2 |
| délková | $f dl$ | f pnutí dl změna délky | N m |
| elektrická | ΦdQ | Φ elektrické napětí dQ změna náboje | V C |

^{*)} Obecně lze práci vyjádřit ve formě $dw = F dz$, kde F je „zobecněná síla“ a dz je zobecněný „posun“.

†) Pro výpočet práce v jednotkách J použijte převody $1 N m = 1 J$, $1 V C = 1 J$.

Síla působící na píst, tj. $p_{ex}A$, je rovna gravitační síle, kterou působí závaží zvedané pístem při expanzi systému. Jestliže je naopak systém komprimován gravitační silou závaží na pístu, rovn. (2.6) může být použita s tím, že $V_f < V_i$. Důležité je však poznamenat, že velikost práce je i v tomto případě dána velikostí vnějšího tlaku. Tento poněkud matoucí závěr se zdá být v rozporu s faktem, že plyn uvnitř nádoby vzdoruje kompresi. Když je však plyn komprimován, schopnost okolí konat práci se zmenšuje o potenciální energii klesajícího závaží na pístu. Právě tato energie je předána do systému.

Kromě objemové práce existují i další typy prací (viz **Tab. 2.1**), které se v termodynamice nazývají **neobjemová práce** nebo **práce jiná než objemová**.

2.1.3.2 Volná expanze

Volná expanze (expanze do vakua) je expanze proti nulové síle. Nastává, když $p_{ex} = 0$. Podle rovn. (2.6a) pak platí $dw = 0$ v každém stádiu expanze, takže i pro celkovou objemovou práci platí

$$w = 0 \quad \text{práce při volné expanzi} \quad (2.7)$$

Souhrnně řečeno jestliže plyn expanduje volně, tzn. do vakua, nekona žádná objemová práce.

2.1.3.3 Expanze proti konstantnímu tlaku

Předpokládejme nyní, že vnější tlak je během expanze udržován na konstantní hodnotě. Například píst může překonávat atmosférický tlak, který zůstává stejný po celou dobu expanze. Za podmínek, kdy p_{ex} je konstantní, můžeme vyjádřit integrál v rovn. (2.6b) tak, že

$$w = -p_{ex} \int_{V_i}^{V_f} dV = -p_{ex} (V_f - V_i)$$

Označíme-li změnu objemu $\Delta V = V_f - V_i$, můžeme psát

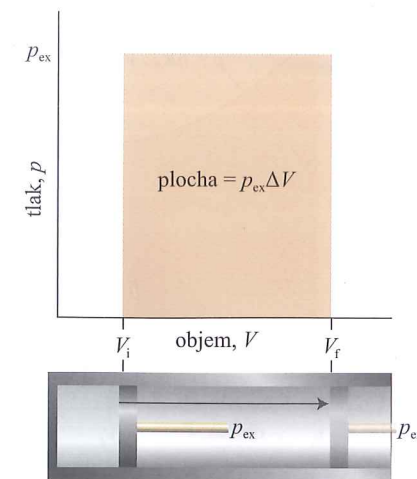
$$w = -p_{ex} \Delta V \quad \text{objemová práce proti stálému vnějšímu tlaku} \quad (2.8)$$

Tento závěr je graficky znázorněn na **Obr. 2.7**. Přitom je využito toho, že určitý integrál může být interpretován jako plocha. Za uvedených podmínek ($p_{ex} = \text{konst.}$) je absolutní hodnota práce rovna obdélníkové ploše, která je vymezena hodnotami V_i , V_f a p_{ex} . Diagram p - V se často používá pro znázornění objemové práce a nazývá se **indikátorový diagram**. Jako první ho použil James Watt pro demonstraci podmínek provozu svého parního stroje.

2.1.3.4 Vratná expanze

Vratný děj (reverzibilní děj) je z hlediska termodynamiky takový děj, jehož průběh (směr) může být otočen infinitezimální (tj. nekonečně malou) změnou některé veličiny. Slovem vratný je obecně míněno něco, co může změnit směr. Důležité je však to, že toho lze docílit nekonečně malou změnou podmínek. Příkladem vratnosti může být tepelná rovnováha dvou systémů. Přenos tepla mezi těmito systémy je vratný. Jestliže totiž teplota jednoho ze dvou systémů bude nepatrně (infinitezimálně) snížena, začne do něj proudit teplo z druhého systému. Kdyby však teplota systému byla nepatrně zvýšena, teplo by proudilo opačným směrem. Z toho je zřejmé, že mezi rovnováhou a vratností děje je velmi úzký vztah – v systémech v rovnováze mohou probíhat jen vratné děje.

Předpokládejme, že plyn se nachází v nádobě s pístem, na který působí vnější tlak p_{ex} přesně stejně velký, jako je tlak p plynu pod pístem. Za takových podmínek je systém v mechanické rovnováze s okolím, neboť nepatrná změna vnějšího tlaku libovolným směrem způsobí změnu objemu systému směrem opačným.



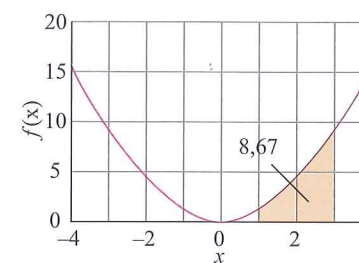
Obr. 2.7: Absolutní hodnota práce vykonaná plynem, který expanduje proti konstantnímu vnějšímu tlaku p_{ex} , je v indikátorovém diagramu rovna vybarvené ploše

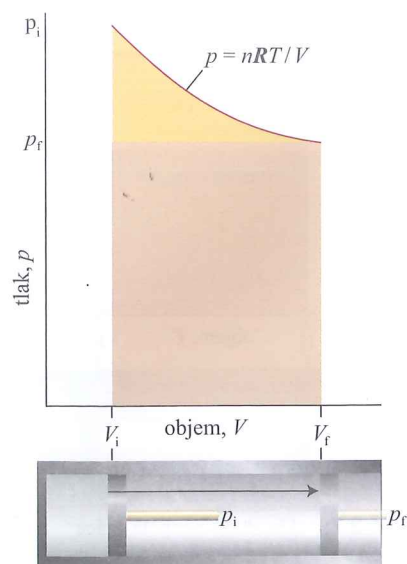
Stručný komentář: Hodnota

určitého integrálu $\int_a^b f(x) dx$ je

rovna ploše vymezené křivkou $f(x)$ a přímkami $x = a$ a $x = b$. Například plocha pod křivkou $f(x) = x^2$ mezi body $x = 1$ a $x = 3$ (viz obrázek dole) je

$$\int_1^3 x^2 dx = \left(\frac{1}{3} x^3 + \text{konst.} \right) \Big|_1^3 = \frac{1}{3} (3^3 - 1^3) = \frac{26}{3} = 8,67$$





Obr. 2.8: Práce vykonaná ideálním plynem při jeho vratné izotermické expanzi se rovná ploše pod izotermou $p = nRT/V$ (viz celá barevná plocha od křivky až k vodorovné ose). Práce při nevratné expanzi proti vnějšímu tlaku $p_{\text{ex}} = p_f$ se rovná (tmavší) obdélníkové ploše. Všimněte si, že práce při vratném ději je větší než při ději nevratném (stejně jako v **Obr. 2.7** se jedná o znázornění absolutní hodnoty práce)

1 InterActivity: Vypočítejte práci odpovídající vratné izotermické expanzi 1 mol $\text{CO}_2(\text{g})$ při 298 K z 1 m³ na 3 m³. Předpokládejte, že plyn se řídí van der Waalsovou stavovou rovnicí.

Jestliže p_{ex} nepatrně vzroste, objem systému se nepatrně sníží, a naopak. Z termodynamického hlediska jsou obě změny vratné. Jestliže se vnější tlak p_{ex} od tlaku plynu liší výrazně, jeho nepatrná změna nepovede k jeho poklesu pod hodnotu p , a tudíž nedojde k obrácení děje. Takový systém pak není v mechanické rovnováze s okolím a expanze je nevratná (ireverzibilní).

Abychom mohli realizovat vratnou expanzi, musíme zajistit, aby p_{ex} byl v každém okamžiku stejný jako tlak p . V praxi to může být realizováno např. kontinuálním snižováním zátěže pístu tak, že se jeho gravitační síla vždy vyrovnává s měnící se silou způsobenou tlakem systému na píst. Když do rov. (2.6a) dosadíme $p_{\text{ex}} = p$, dostaneme (rovnice, které platí pouze pro vratné, tj. reverzibilní děje, jsou označovány [rev])

$$dw = -p_{\text{ex}} dV = -p dV \quad [\text{rev}] \quad \boxed{\text{vratná objemová práce}} \quad (2.9a)$$

Celková vratná objemová práce odpovídající změně objemu od V_i do V_f je pak

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV \quad [\text{rev}] \quad (2.9b)$$

Uvedený integrál můžeme vyčíslit, pouze známe-li, jak tlak plynu systému závisí na objemu. Z **kap. 1** by mělo být jasné, že potřebná závislost p na V je určena stavovou rovnicí daného plynu.

2.1.3.5 Izotermická vratná expanze

Uvažujme nyní izotermickou vratnou expanzi ideálního plynu. Izotermické podmínky při expanzi můžeme zajistit tím, že systém uvedeme do tepelného kontaktu s okolím, což může např. být termostatem temperovaná lázeň. Ze stavové rovnice ideálního plynu je zřejmé, že tlak závisí na objemu dle vztahu $p = nRT/V$. Tento vztah dosadíme do rov. (2.9b). Protože T , n a R jsou konstantní, je možné tyto veličiny vytknout před integrál. Pro vratnou izotermickou expanzi ideálního plynu, která probíhá od V_i do V_f , pak dostaneme

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad [*, \text{rev}] \quad \boxed{\text{vratná izotermická objemová práce ideálního plynu}} \quad (2.10)$$

Jestliže je konečný objem V_f větší než objem na počátku V_i , jedná se o expanzi, logaritmus v rov. (2.10) je kladný a objemová práce je záporná, $w < 0$. V tomto případě systém konal práci a jeho vnitřní energie by tudíž měla poklesnout. Jak ale bude ukázáno později, ve skutečnosti dojde k přísunu energie ve formě tepla a vnitřní energie v tomto případě (tj. pro izotermický děj ideálního plynu) zůstane konstantní. Z rovnice je také zřejmé, že větší množství práce při stejné změně objemu se získá při vyšší teplotě (této teplotě odpovídá vyšší tlak plynu v systému).

V diagramu p - V můžeme graficky znázornit výslednou vykonanou práci. Její absolutní hodnota je rovna ploše pod izotermou $p = nRT/V$ (viz **Obr. 2.8**). V diagramu je též naznačena tmavší obdélníková plocha odpovídající absolutní hodnotě práce při příslušné nevratné expanzi proti stálému vnějšímu tlaku, který má stejnou hodnotu jako konečný tlak při vratné expanzi. Větší množství práce se získá, když expanze probíhá vratně (viz odpovídající větší světlá plocha). Při ní totiž vyrovnávání vnějšího tlaku p_{ex} s tlakem p zajišťuje, že žádná suvná síla nepřichází nazmar. Není možné získat větší množství práce, než odpovídá práci při vratném ději. Seběmenší zvýšení vnějšího tlaku by mělo za následek opačný proces, tedy kompresi. Z uvedeného vyplývá, že pokud $p > p_{\text{ex}}$, určité množství suvné síly přichází nazmar, a že maximální práci po dané cestě a pro daný výchozí a konečný stav je možné získat v případě, že děj bude probíhat vratně.

Ukázali jsme souvislost mezi vratným dějem a maximální prací pro případ expandujícího ideálního plynu. Později (v **odst. 3.2.1**) budeme demonstrovat, že taková souvislost platí pro všechny látky a všechny druhy práce.

Příklad 2.1: Výpočet práce při výrobě plynu

Vypočítejte práci vykonanou při reakci 50 g železa s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku $\text{FeCl}_2(\text{aq})$ a $\text{H}_2(\text{g})$. Předpokládejte, že reakce probíhala (a) v uzavřené nádobě s konstantním objemem, (b) v otevřené nádobě při 25 °C.

Postup: Potřebujeme určit, jak se mění objem a jak celý proces probíhá. Jestliže nedochází ke změně objemu systému, nekoná se žádná objemová práce, přestože reakce probíhá. Když však systém expanduje proti stálému vnějšímu tlaku, je možné práci počítat z rov. (2.8). Pokud děj probíhá tak, že se kondenzované fáze (pevná či kapalná) mění v plyn, je obvykle možné objem kondenzované fáze ve srovnání s objemem plynu zanedbat (neboť je řádově menší).

Řešení: (a) Objem systému se nemění, tudíž objemová práce se nekoná a $w = 0$. (b) Vznikající plyn expanduje proti atmosférickému tlaku. Práci určíme ze vztahu $w = -p_{\text{ex}} \Delta V$. Výchozí objem můžeme zanedbat, protože konečný objem je (po skončení reakce) mnohem větší, tzn. $\Delta V = V_f - V_i \approx V_f = nRT/p_{\text{ex}}$, kde n je látkové množství vzniklého H_2 . Pro objemovou práci pak získáme vztah

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V = -p_{\text{ex}} \frac{nRT}{p_{\text{ex}}} = -nRT$$

Reakce probíhá podle stechiometrie $\text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{FeCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$, což znamená, že z 1 mol zreagovaného Fe vznikne 1 mol H_2 . Celkové vzniklé látkové množství vodíku n je tedy stejné jako zreagované látkové množství Fe. Jelikož molární hmotnost Fe je 55,85 g mol⁻¹, můžeme psát

$$w = \frac{50 \text{ g}}{55,85 \text{ g mol}^{-1}} (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K}) = -2,2 \text{ kJ}$$

Systém (tj. reagující směs) vykonal práci 2,2 kJ tím, že expandoval proti atmosférickému tlaku. Všimněte si, že v případě ideálního plynu velikost externího tlaku nemá na výsledek žádný vliv. Čím by byl tento tlak nižší, tím větší by byl objem vzniklého plynu, a naopak. Tyto dva vlivy se navzájem kompenzují.

Vyzkoušejte se sami 2.1: Vypočítejte objemovou práci, jestliže 50 g vody je při 25 °C rozloženo elektrolýzou. Předpokládejte, že děj probíhá za konstantního tlaku.

2.1.4 Tepelné efekty

Důležité pojmy:

- Energie předávaná ve formě tepla je za konstantního objemu rovna změně vnitřní energie systému.
- Kalorimetrie se zabývá měřením tepelných efektů.
- Izochorická tepelná kapacita je derivace vnitřní energie podle teploty za konstantního objemu.

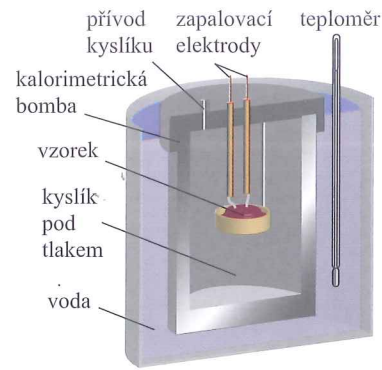
Změna vnitřní energie systému je obecně dána rovnicí

$$dU = dq + dw + dw_{\text{add}} \quad (2.11)$$

kde dq je teplo, dw objemová práce a dw_{add} značí práci jinou než objemovou (index „add“ z angl. *additional*), může to být například elektrická práce.

Jestliže má systém konstantní objem, nemůže vykonávat objemovou práci, tzn. $dw = 0$. Jestliže zároveň systém nevykonává ani žádnou jinou práci (např. není to elektrochemický článek, který pohání motorek), pak také $dw_{\text{add}} = 0$. Za těchto okolností platí

$$dU = dq \quad \boxed{\text{teplo přenesené za konstantního objemu}} \quad (2.12a)$$



Obr. 2.9: Kalorimetr s kalorimetrickou bombou. Kalorimetrická bomba (autokláv) je nádoba zobrazená uprostřed. Bomba musí být dostatečně pevná, aby vydržela vysoké tlaky. Pro zajištění adiabatických podmínek je celý kalorimetr uvedený na obrázku ponořen do další vodní lázně. Teplota této lázně je nepřetržitě řízena tak, aby byla v každém okamžiku stejná jako v kalorimetru, ve kterém probíhá studovaný děj

Stručný komentář: Elektrický náboj se měří v coulombech, C . Pohyb náboje vyvolá elektrický proud, jehož jednotka je ampér, A , přičemž platí $1 A = C s^{-1}$. Jestliže konstantní proud I prochází potenciálovým spádem $\Delta\phi$ (měří se ve voltech, V), je celková dodaná energie za čas t rovna součinu $It \Delta\phi$. Jelikož $1 A V s = 1 (C s^{-1}) V s = 1 C V = 1 J$, znamená to, že dosadíme-li proud v ampérech, čas v sekundách a napětí ve voltech, získáme příslušnou elektrickou energii v joulech.

Stručný komentář: Parciální derivace jsou stručně probrány v **Matematickém základu 2**, který je uveden za touto kapitolou.

Tento vztah zapisujeme také ve formě $dU = dq_V$, ve kterém index V značí konstantní objem. Pro celkovou změnu pak platí

$$\Delta U = \Delta q \quad (2.12b)$$

Z uvedeného je zřejmé, že změříme-li teplo, které systém vyměňuje s okolím za konstantního objemu, tak také zároveň změříme změnu vnitřní energie systému.

2.1.4.1 Kalorimetrie

Kalorimetrie studuje přenosy tepla doprovázející chemické a fyzikální děje. Kalorimetr je zařízení určené k měření energie přenesené ve formě tepla. Nejběžnější kalorimetr pro měření dU je **adiabatický kalorimetr s kalorimetrickou bombou (Obr. 2.9)**. Děj, který chceme studovat (např. chemickou reakci), probíhá uvnitř kalorimetrické bomby (v autoklávě), která má určitý konstantní objem. Bomba je umístěna v promíchávané temperované vodní lázni. Tato dvě zařízení tvoří kalorimetr, který je celý ještě umístěn v další vodní lázni. Teploty vnitřní i vnější lázně jsou monitorovány a řízeny tak, aby měly stejnou hodnotu. Toto uspořádání zajišťuje, že nedochází k úniku tepla z kalorimetru do okolí, a tudíž zařízení lze považovat za adiabatické.

Změna teploty kalorimetru, ΔT , je úměrná energii, která se uvolnila nebo spotřebovala během studované reakce. Měřením daného ΔT tudíž můžeme určit q_V , resp. ΔU . Přepočítání ΔT na q_V se provede pomocí vztahu

$$q_V = C \Delta T \quad (2.13)$$

kde C je kalorimetrická konstanta (kapacita kalorimetru), která se získá kalibračním měřením děje, jehož tepelný efekt je známý. Může být použito např. elektrické topení napájené konstantním proudem I ze zdroje o napětí $\Delta\phi$. Pokud je toto topení umístěné v kalorimetru v provozu po známou dobu t , lze dodané teplo vypočítat ze vztahu

$$q = It \Delta\phi \quad (2.14)$$

Názorný příklad: Jestliže pro kalibraci kalorimetru použijeme proud 10 A ze zdroje o napětí 12 V po dobu 300 s, je teplo dodané elektrickým topením ($1 A V s = 1 J$)

$$q = (10 A) \cdot (12 V) \cdot (300 s) = 3,6 \cdot 10^4 A V s = 36 kJ$$

Pokud při tomto ději bylo naměřeno zvýšení teploty o 5,5 K, pak kalorimetrická konstanta je $C = (36 kJ)/(5,5K) = 6,5 kJ K^{-1}$.

Jiný běžně používaný způsob kalibrace kalorimetru je pomocí spálení známého množství látky, jejíž spalovací teplo je známé. K tomuto účelu se často používá benzoová kyselina. Jestliže je zjištěna konstanta kalorimetru C , pak už je jednoduché přepočítávat změřené ΔT na příslušné teplo q_V podle rovn. (2.13).

2.1.4.2 Tepelná kapacita

Vnitřní energie systému vzrůstá s teplotou. Příslušné zvýšení energie závisí na podmínkách, za kterých zahřívání probíhá. Dosud jsme předpokládali, že systém má konstantní objem, což může být například plyn v uzavřené nádobě. Když vnitřní energii takového systému vyneseme do grafu v závislosti na teplotě, můžeme získat křivku podobnou křivce uvedené na **Obr. 2.10**. Směrnice tečny k uvedené křivce je tepelná kapacita systému. Její definiční vztah je

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{definice izochorické tepelné kapacity} \quad [2.15]$$

Vnitřní energie se mění jak s teplotou, tak s objemem (viz **Obr. 2.11**). Nás však nyní zajímá pouze její změna s teplotou při fixním objemu, což je u derivace v rovn. (2.15) označeno spodním indexem V .

Názorný příklad: Tepelná kapacita jednoatomového ideálního plynu může být vypočítána ze vztahu z **odst. 2.1.2.1**:

$$U_m(T) = U_m(0) + \left(\frac{3}{2}\right)RT$$

který dosadíme do definice (2.15) a získáme

$$C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T} \left(U_m(0) + \frac{3}{2}RT \right) = \frac{3}{2}R$$

Výsledek odpovídá hodnotě $12,47 J K^{-1} mol^{-1}$.

Tepelné kapacity jsou extenzivní veličiny, což např. znamená, že 100 g vody má 100krát větší tepelnou kapacitu než 1 g vody (a tudíž pro ohřátí o určité ΔT vyžaduje 100krát více tepelné energie). **Izochorická molární tepelná kapacita je intenzivní** (stejně jako všechny molární veličiny). Typická hodnota $C_{V,m}$ pro víceatomové plyny se pohybuje kolem $25 J K^{-1} mol^{-1}$. Pro některé aplikace je výhodnější používat **měrnou tepelnou kapacitu** $C_{V,s}$, což je tepelná kapacita vztahovaná na jednotku hmotnosti (obvykle na 1 g). Platí tedy $C_{V,s} = C_V/m$. Měrná tepelná kapacita vody při běžné teplotě má hodnotu $4,2 J K^{-1} g^{-1}$. Tepelné kapacity vzrůstají s teplotou. Pro menší rozsahy teplot (nad teplotou 20 °C) není obvykle teplotní závislost příliš významná a tepelné kapacity lze pro běžné aproximační výpočty považovat za teplotně nezávislé.

Pomocí tepelné kapacity se počítá změna vnitřní energie s teplotou za konstantního objemu. Z rovn. (2.15) plyne

$$dU = C_V dT \quad \text{za konstantního objemu} \quad (2.16a)$$

což znamená, že za fixního objemu infinitezimální změna teploty způsobí infinitezimální změnu vnitřní energie, přičemž konstanta úměrnosti mezi těmito změnami je právě C_V . Jestliže v uvažovaném teplotním intervalu lze C_V považovat za konstantní, změnu vnitřní energie odpovídající změně teploty o ΔT vypočítáme ze vztahu

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{za konstantního objemu} \quad (2.16a)$$

Protože změna vnitřní energie je totožná s teplem, které systém vymění za konstantního objemu – viz rovn. (2.12b), je možné poslední uvedenou rovnici psát ve tvaru

$$q_V = C_V \Delta T \quad (2.17)$$

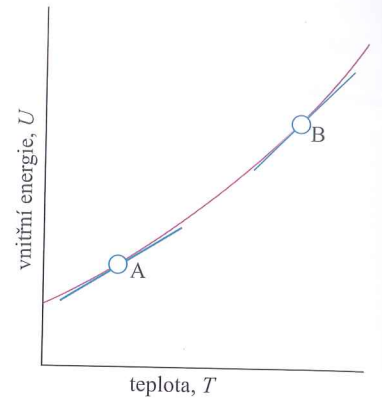
Tento vztah umožňuje jednoduchý způsob měření tepelné kapacity. Vzorku měřené látky se dodá určité množství tepla q_V (např. elektrickým topením) a změní se příslušný nárůst teploty ΔT . Poměr $q_V/\Delta T$ je pak příslušná izochorická tepelná kapacita látky.

Jestliže má látka vysokou tepelnou kapacitu, znamená to, že po dodání určitého množství tepla její teplota vzroste jen málo. Nekonečně velká tepelná kapacita by pak znamenala, že by po dodání libovolného množství tepla nedošlo k žádnému nárůstu teploty. Chování tepelných kapacit v blízkosti fázové přeměny je diskutováno detailněji v **odst. 4.2.3**.

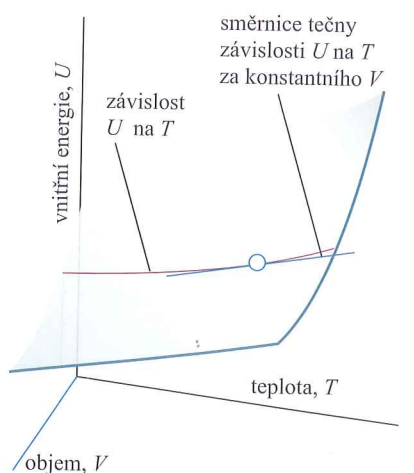
2.1.5 Entalpie

Důležité pojmy:

- Energie přenesená ve formě tepla za konstantního tlaku se rovná změně entalpie.
- Změny entalpie se měří pomocí kalorimetrů pracujících za konstantního tlaku.
- Tepelná kapacita za konstantního tlaku je derivace entalpie podle teploty.



Obr. 2.10: Závislost vnitřní energie na teplotě za konstantního objemu je stoupající funkce. Směrnice tečny k dané křivce je izochorická tepelná kapacita. Pro uvedený případ je tepelná kapacita při teplotě odpovídající bodu B větší než tepelná kapacita při teplotě náležející bodu A, protože směrnice tečny v bodě B má vyšší hodnotu než v bodě A



Obr. 2.11: Vnitřní energie systému se mění jak s teplotou, tak s objemem (viz znázorněná plocha). Závislost vnitřní energie na teplotě při jednom zafixovaném objemu udává znázorněná křivka. Směrnice tečny k této křivce v libovolném bodě je parciální derivace $(\partial U/\partial T)_V$