

**Obr. 2.12:** Když systém udržuje konstantní tlak tím, že může měnit svůj objem, část energie dodaná ve formě tepla se vrací do okolí v důsledku konané práce. V takovém případě je změna vnitřní energie systému menší než dodané teplo

Pokud má systém možnost měnit svůj objem, pak změna vnitřní energie není rovna vyměněnému teplu. Za těchto okolností se část tepla dodaná systému vrací do okolí ve formě objemové práce (viz **Obr. 2.12**). Platí tedy  $dU < dq$ . Nyní ukážeme, že teplo dodané do systému za konstantního tlaku se rovná změně jiné termodynamické funkce – entalpie.

### 2.1.5.1 Definice entalpie

Entalpie  $H$  je definována vztahem

$$H = U + pV \quad \text{definice entalpie} \quad [2.18]$$

kde  $p$  je tlak a  $V$  je objem systému. Jelikož  $U$ ,  $p$  a  $V$  jsou stavové funkce, je entalpie také stavovou funkcí. Změna entalpie od výchozího do konečného stavu tedy nezávisí na cestě, kterou systém procházel mezi těmito stavy (toto platí pro jakoukoli stavovou funkci).

Mohlo by se zdát, že tato definice entalpie je zvolena náhodně, pro termochemii má však velmi závažné důsledky. V **Odůvodnění 2.1** ukážeme, že rovn. (2.18) v sobě implicitně zahrnuje skutečnost, že entalpie je rovna teplu, které systém vymění za konstantního tlaku (za předpokladu, že se nekoná práce jiná než objemová), neboli

$$dH = dq \quad \text{teplo přenesené za konstantního tlaku} \quad (2.19a)$$

resp. pro konečnou změnu

$$\Delta H = q_p \quad (2.19b)$$

#### Odůvodnění 2.1: Vztah $\Delta H = q_p$

Při infinitezimální změně vztahu systému se  $U$  změní na  $U + dU$ ,  $p$  na  $p + dp$  a  $V$  na  $V + dV$ , takže dle definice (2.18) se entalpie změní z  $U + pV$  na

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

Poslední člen je součin dvou nekonečně malých příspěvků, a tudíž může být zanedbán. Dosadíme-li do pravé strany vztahu z definice  $U + pV = H$ , dostaneme

$$H + dH = H + dU + p dV + V dp$$

z čehož po úpravě plyne

$$dH = dU + p dV + V dp$$

Jestliže do vztahu dosadíme  $dU = dq + dw$ , dostaneme

$$dH = dq + dw + p dV + V dp$$

Když je systém v mechanické rovnováze s okolím o tlaku  $p$  a vykonává pouze objemovou práci, je možné dosadit  $dw = -p dV$ , čímž obdržíme

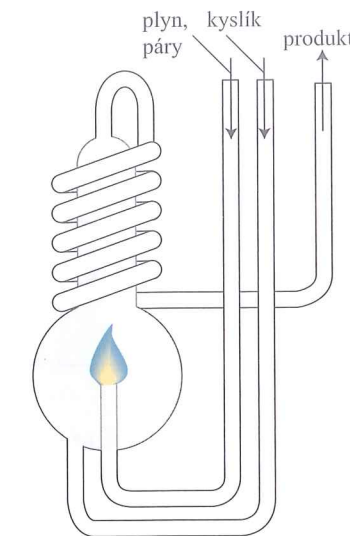
$$dH = dq + V dp$$

Uplatníme-li nyní podmínku, že výměna tepla probíhá při konstantním tlaku, tzn.  $dp = 0$ , pak  $dH = dq$  (za konstantního tlaku, pouze objemová práce), což je potvrzení rovn. (2.19a).

Závěry vyjádřené rovn. (2.19) lze shrnout slovy: Když je systém udržován při konstantním tlaku a když může konat pouze objemovou práci, je změna entalpie systému rovna energii dodané ve formě tepla. Například jestliže elektrickým topením dodáme vodě v kádince 36 kJ tepla, entalpie vody vzroste o 36 kJ, což zapisujeme  $\Delta H = +36$  kJ.

### 2.1.5.2 Měření změny entalpie

Změny entalpie je možné měřit kalorimetricky tak, že se například monitorují teplotní změny doprovázející fyzikální a chemické děje probíhající za konstantního tlaku. Pro tyto účely se používají **izobarické kalorimetry**. Nejjednodušším takovým zařízením je tepelně izolovaná nádoba otevřená do atmosféry. Pro spalovací reakce může být použit například **adiabatický spalovací kalorimetr**, kterým se zaznamená změna teploty  $\Delta T$  doprovázející spálení známého množství látky za přívodu kyslíku (viz **Obr. 2.13**). Jiným způsobem lze získat  $\Delta H$  pomocí kalorimetrické bomby určené pro měření  $\Delta U$ . Naměřené hodnoty  $\Delta U$  lze totiž obvykle přepočítat na  $\Delta H$ . Jestliže se spalovacího děje účastní pouze kapalné a pevné látky, je entalpie téměř identická s vnitřní energií. Molární objemy kapalin a pevných látek jsou relativně malé, takže součin  $pV_m$  má malou hodnotu a tudíž  $H_m = U_m + pV_m \approx U_m$ . Při takových dějích dochází k zanedbatelným změnám objemu a systém vyměňuje s okolím jen nepatrné množství práce. Dodávané teplo tedy zůstává prakticky celé v systému. Nejdůmyslnější způsob měření entalpických změn umožňuje **diferenční skenovací kalorimetr** (viz část I-2.1). Kromě uvedených postupů lze změny entalpie a vnitřní energie změřit i jinými, nekalorimetrickými metodami (viz **kap. 6**).



**Obr. 2.13:** Izobarický spalovací kalorimetr tvoří zobrazený aparát, který je ponořen do vodní lázně. Zaznamenává se změna teploty způsobená spálením známého množství látky

#### Příklad 2.2: Vztah mezi $\Delta H$ a $\Delta U$

Změna vnitřní energie modifikační přeměny  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  kalcitu na aragonit je  $+0,21$  kJ mol<sup>-1</sup>. Vypočítejte rozdíl mezi molární entalpií a molární vnitřní energií této přeměny probíhající za tlaku 10<sup>5</sup> Pa. Hustoty obou krystalických látek jsou 2,71 g cm<sup>-3</sup> a 2,93 g cm<sup>-3</sup>.

**Postup:** Při výpočtu vyjdeme z definičního vztahu pro entalpii, rovn. (2.18), který aplikujeme na rozdíl mezi dvěma stavy. Potřebný rozdíl  $\Delta V_m$  vypočítáme ze zadaných hustot za využití vztahu  $\rho = M/V_m$ .

**Řešení:** Změna entalpie při modifikační přeměně je

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= H_m(\text{aragonit}) - H_m(\text{kalcit}) \\ &= [U_m(\text{aragonit}) + pV_m(\text{aragonit})] - [U_m(\text{kalcit}) + pV_m(\text{kalcit})] \\ &= \Delta U_m + p[V_m(\text{aragonit}) - V_m(\text{kalcit})] \end{aligned}$$

Vyjádříme-li rozdíl  $\Delta H_m - \Delta U_m$  a dosadíme-li za molární objemy  $V_m = M/\rho$  dostaneme

$$\Delta H_m - \Delta U_m = pM \left( \frac{1}{\rho(\text{aragonit})} - \frac{1}{\rho(\text{kalcit})} \right)$$

Dosazení zadaných dat a  $M = 100$  g mol<sup>-1</sup> vede k rovnici

$$\begin{aligned} \Delta H_m - \Delta U_m &= (1 \cdot 10^5 \text{ Pa}) (100 \text{ g mol}^{-1}) \left( \frac{1}{2,93 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{2,71 \text{ g cm}^{-3}} \right) \\ &= -2,8 \cdot 10^5 \text{ Pa cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -0,28 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

což znamená  $\Delta H_m - \Delta U_m = -0,28$  J mol<sup>-1</sup> (neboť 1 Pa m<sup>3</sup> = 1 J). Tato hodnota je jen 0,1 % hodnoty  $\Delta U_m$ . Vidíme, že u kondenzovaných fází je za nízkých tlaků možné ignorovat rozdíl mezi molární entalpií a vnitřní energií. Za vysokých tlaků však součin  $p\Delta V_m$  již zanedbatelný být nemusí.

**Vyzkoušejte se sami 2.2:** Vypočítejte rozdíl mezi  $\Delta H$  a  $\Delta U$ , když 1 mol Sn(s, šedý) o hustotě 5,75 g cm<sup>-3</sup> přejde za tlaku 1 MPa na Sn(s, bílý) o hustotě 7,31 g cm<sup>-3</sup>. Při 298 K je  $\Delta H = +2,1$  kJ.  $[\Delta H - \Delta U = -4,4$  J]

Vztah mezi entalpií a vnitřní energií ideálního plynu je možno získat spojením vztahu  $pV = nRT$  a definice entalpie

$$H = U + pV = U + nRT \quad [*] \quad (2.20)$$

Pro změnu entalpie reakce, která produkuje nebo spotřebovává plynné látky, z uvedeného vztahu plyne

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad [*] \quad (2.21)$$

kde  $\Delta n_g$  je změna látkového množství odpovídající změně stechiometrických koeficientů plyných látek v příslušné reakci.

**Názorný příklad:** V reakci  $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  jsou 3 mol plyných látek nahrazeny 2 mol kapalných látek, takže  $\Delta n_g = -3$  mol. Rozdíl mezi  $\Delta H$  a  $\Delta U$  pro daný děj při 298 K je tudíž

$$\Delta H - \Delta U = (-3 \text{ mol}) \cdot RT = -7\,436 \text{ J} = -7,4 \text{ kJ}$$

Změna entalpie je v tomto případě menší než změna vnitřní energie. Je tomu tak proto, že během reakce systém teplo uvolňuje a přitom zároveň systém přijímá energii z okolí ve formě objemové práce, neboť během reakce dochází ke kontrakci způsobené tím, že vzniká kapalina s menším objemem než původní plyn.

### Příklad 2.3: Výpočet změny entalpie

Vroucí vodě je při tlaku 101,3 kPa dodáno teplo elektrickým ohříváním. Když bylo po dobu 300 s topení napájeno ze zdroje o napětí 12 V a procházel jím proud 0,50 A, z vroucí vody se vypařilo 0,798 g vody. Vypočítejte změnu molární vnitřní energie a entalpie pro tento děj probíhající při teplotě 373,15 K.

**Postup:** Jelikož vypařování probíhalo za konstantního tlaku, změna entalpie odpovídá dodanému teplu. Toto teplo se rovná dodané elektrické energii, kterou můžeme vypočítat (tzn.  $q = It\Delta\phi$ ). Určenou entalpii celého děje pak vztáhneme na 1 mol (vydělíme vypařeným látkovým množstvím vody), čímž získáme molární entalpii. Pro výpočet molární vnitřní energie z molární entalpie budeme předpokládat, že vzniklé páry se chovají podle stavové rovnice ideálního plynu.

**Řešení:** Změna entalpie je

$$\Delta H = (0,50 \text{ A}) \cdot (12 \text{ V}) \cdot (300 \text{ s}) = 1\,800 \text{ J}$$

(Byl použit převod jednotek  $1 \text{ A V s} = 1 \text{ J}$ ). Vypočítáme látkové množství vypařené vody:  $0,798 \text{ g}$  vody je  $(0,798 \text{ g}) / (18,02 \text{ g mol}^{-1}) = 0,044 \text{ mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ , kterým vydělíme určenou změnu entalpie a získáme tak molární výparnou entalpii.

$$\Delta H_m = (1\,800 \text{ J}) / (0,044 \text{ mol}) = +40,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pro děj  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  je změna látkového množství plyných látek  $\Delta n_g = +1$  mol, takže

$$\Delta U_m = \Delta H_m - RT = +37,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Všimněte si, že v tomto případě je změna vnitřní energie menší než změna entalpie, neboť část energie systému byla použita pro vytvoření prostoru pro objem vznikající páry.

**Vyzkoušejte se sami 2.3:** Molární výparná entalpie benzenu při jeho normální teplotě varu (353,25 K) je  $30,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Jaká je pro tento případ změna molární vnitřní energie? Jak dlouho bychom museli topit elektrickým topením, kterým prochází proud 0,5 A ze zdroje 12 V, abychom vypařili 10 g benzenu? [+27,9 kJ mol<sup>-1</sup>; 660 s]

### 2.1.5.3 Změna entalpie s teplotou

Entalpie látky je rostoucí funkcí teploty. Konkrétní závislost je dána podmínkami příslušného děje (např. konstantní objem či konstantní tlak).

Nejdůležitější podmínkou je  $p = \text{konst.}$ , kdy za dané teploty směrnici tečny teplotní závislosti entalpie určuje veličina nazývaná **izobarická tepelná kapacita**  $C_p$  (Obr. 2.14). Uvedené skutečnosti lze matematicky zapsat vztahem

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{definice izobarické tepelné kapacity} \quad [2.22]$$

Stejně jako izochorická tepelná kapacita  $C_V$  je i  $C_p$  extenzivní veličina. **Molární izobarická tepelná kapacita**  $C_{p,m}$  je tepelná kapacita vztažená na 1 mol látky, tato veličina je intenzivní.

Izobarická tepelná kapacita se používá pro výpočet změny entalpie ze změny teploty. Pro infinitezimální změnu teploty platí

$$dH = C_p dT \quad (\text{konstantní tlak}) \quad (2.23a)$$

Jestliže  $C_p$  můžeme pro určitý měřitelný teplotní interval  $\Delta T$  považovat za konstantní, pak

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (\text{konstantní tlak}) \quad (2.23b)$$

Protože entalpie je ekvivalentní teplu vyměněnému za konstantního tlaku, lze rovnici napsat ve tvaru

$$q_p = C_p \Delta T \quad (2.24)$$

Tento vztah naznačuje, jak je možné měřit izobarickou tepelnou kapacitu. Po dodání známého množství tepla  $q_p$  při  $p = \text{konst.}$  (např. při měření za atmosférického tlaku) se změní nárůst teploty  $\Delta T$ . Tepelná kapacita se pak snadno vypočítá z rovn. (2.24). Závislost tepelné kapacity na teplotě se při malých teplotních změnách často neuvažuje. Taková aproximace je ale správná pouze pro jednoatomové plyny za nízkých tlaků. Také pro větší teplotní intervaly je nutné teplotní závislosti  $C_p$  uvažovat. Tyto závislosti bývají k dispozici obvykle ve formě empirických vztahů pro  $C_{p,m}$  jako např.

$$C_{p,m} = a + bT + c/T^2 \quad (2.25)$$

kde  $a$ ,  $b$  a  $c$  jsou teplotně nezávislé parametry nastavované na experimentální data (několik příkladů je uvedeno v Tab. 2.2).

**Tabulka 2.2:** Závislost molární izobarické tepelné kapacity na teplotě,  $C_{p,m} / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$  (další hodnoty jsou v Tab. 2.2 v části Data)

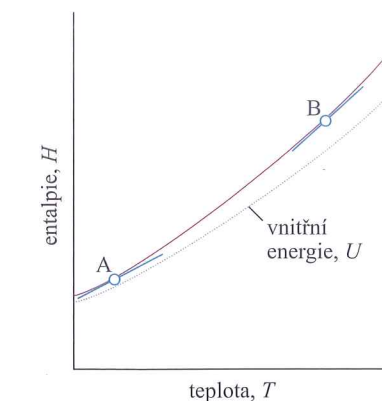
| Látka               | $a$   | $b / (10^{-3} \text{ K})$ | $c / (10^5 \text{ K}^2)$ |
|---------------------|-------|---------------------------|--------------------------|
| C(s, grafit)        | 16,86 | 4,77                      | -8,54                    |
| CO <sub>2</sub> (g) | 44,22 | 8,79                      | -8,62                    |
| H <sub>2</sub> O(l) | 75,29 | 0                         | 0                        |
| N <sub>2</sub> (g)  | 28,58 | 3,77                      | -0,50                    |

### Příklad 2.4: Výpočet změny entalpie s teplotou

Jaká je změna molární entalpie  $\text{N}_2$ , jestliže je  $\text{N}_2$  zahřát z 25 °C na 100 °C? Použijte tepelnou kapacitu z Tab. 2.2.

**Postup:** Tepelná kapacita závisí na teplotě, proto není možné použít rovn. (2.23b), která předpokládá konstantní  $C_p$ . Pro výpočet je nutno použít rovn. (2.23a), do které se dosadí vztah (2.25) vyjadřující teplotní závislost  $C_{p,m}$ . Získaná diferenciální rovnice se pak integruje v mezích od 25 °C do 100 °C.

**Řešení:** Výchozí a konečnou teplotu označíme jako  $T_1$  (298 K) a  $T_2$  (373 K). Po dosazení teplotní závislosti (2.25) do rovn. (2.23a) a po přiřazení spodních a horních mezí integrálů dostaneme



**Obr. 2.14:** Izobarická tepelná kapacita při určité teplotě je směrnice tečny ke křivce závislosti entalpie na teplotě při  $p = \text{konst.}$  U plynů je tato směrnice větší než analogická směrnice tečny ke křivce závislosti vnitřní energie na teplotě, což znamená, že  $C_{p,m} > C_{V,m}$ .

$$\int_{H_m(T_1)}^{H_m(T_2)} dH_m = \int_{T_1}^{T_2} \left( a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$$

Pro výpočet musíme tedy vyjádřit integrály typu

$$\int dx = x + \text{konst.} \quad \int x dx = \frac{1}{2}x^2 + \text{konst.} \quad \int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{konst.}$$

čímž získáme

$$H_m(T_2) - H_m(T_1) = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - c\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Po dosažení příslušných parametrů a teplot dospějeme k výsledku

$$\Delta H_m = H_m(373 \text{ K}) - H_m(298 \text{ K}) = +2,20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Kdybychom neuvažovali teplotní závislost  $C_{p,m}$  a provedli výpočet s hodnotou  $C_{p,m} = 29,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (tj.  $C_{p,m}$  při  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), dostali bychom výsledek  $\Delta H_m = 2,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Vyzkoušejte se sami 2.4:** Při velmi nízkých teplotách je tepelná kapacita pevných látek úměrná  $T^3$ , tzn.  $C_p = aT^3$ . Jaká je změna entalpie takové látky, jestliže z teploty  $T \rightarrow 0$  zahřívána na teplotu  $T$ ? [ $\Delta H = \frac{1}{4}aT^4$ ]

Většina systémů při zahřívání za konstantního tlaku expanduje, což znamená, že systémy konají objemovou práci. Část dodaného tepla se tudíž vrací do okolí ve formě práce. Důsledkem toho je skutečnost, že nárůst teploty je menší než při zahřívání za konstantního objemu. Menší nárůst teploty znamená větší tepelnou kapacitu. Jinak řečeno většina látek má izobarickou tepelnou kapacitu větší než izochorickou tepelnou kapacitu. Jak bude ukázáno v odst. 2.3.2, pro ideální plyn lze odvodit jednoduchou souvislost mezi  $C_p$  a  $C_V$

$$C_p - C_V = nR \quad [*]$$

$$\text{vztah mezi tepelnými kapacitami ideálního plynu} \quad (2.22)$$

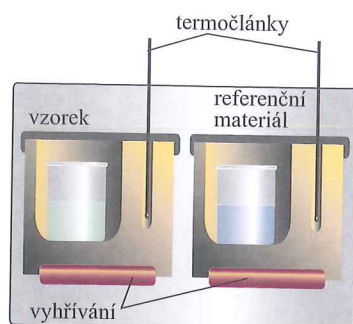
Z uvedeného vztahu vyplývá, že molární tepelná kapacita ideálního plynu je přibližně o  $8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  větší za konstantního tlaku než za konstantního objemu. Jak bylo naznačeno v odst. 2.1.4, má  $C_{V,m}$  jednoatomového plynu přibližně hodnotu  $12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , takže rozdíl o  $8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  je výrazný a je nutno ho uvažovat.

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

Diferenční skenovací kalorimetr (DSC) měří teplo, které vymění měřený vzorek s okolím za konstantního tlaku během své fyzikální či chemické přeměny. Termín „diferenční“ znamená, že měření vzorku je porovnáváno s vhodným referenčním (srovnávacím) materiálem, který v aktuálním teplotním rozsahu neprochází fyzikální či chemickou přeměnou. Termín „skenovací“ vyjadřuje postup měření, při kterém je teplota měřeného i referenčního vzorku kontinuálně měněna – skenována.

Hlavní část kalorimetru tvoří dva malé identické prostory (kovové bločky), které jsou elektricky vytápěny. Během lineárního skenování teploty je teplota v čase  $t$  dána vztahem  $T = T_0 + \alpha t$ , kde  $T_0$  je počáteční teplota a  $\alpha$  je skenovací rychlost. Skenování teploty řídí počítač, který zároveň ovládá elektrické topení obou prostorů tak, aby jejich teploty byly v každém okamžiku stejné (viz Obr. 2.15).

Když při aktuální teplotě v měřeném vzorku neprobíhá žádná fyzikální či chemická přeměna, je teplo dodávané vzorku  $q_p = C_p \Delta T$ , kde  $\Delta T = T - T_0$  (za předpokladu, že  $C_p$  nezávisí na teplotě). Jelikož  $T = T_0 + \alpha t$ , platí, že  $\Delta T = \alpha t$ . Fyzikální či chemický děj probíhající ve vzorku vyžaduje dodání tepla  $q_p + q_{p,ex}$ , kde  $q_{p,ex}$  je dodatečná energie ve formě tepla potřebná k tomu, aby teploty měřeného i refe-



**Obr. 2.15:** Diferenční skenovací kalorimetr. Vzorek i referenční (srovnávací) materiál jsou zahřívány v oddělených, ale identických kovových bločkách. Výstupní signál DSC-kalorimetru je rozdíl energií dodávaných do obou bločků tak, aby při zvyšování teploty měly oba bločky v každém okamžiku stejnou teplotu

renčního prostoru zůstaly stejné. Teplo  $q_{p,ex}$  se interpretuje tak, že se při skenování teploty projeví v důsledku zdánlivé změny tepelné kapacity látky.

$$C_{p,ex} = \frac{q_{p,ex}}{\Delta T} = \frac{q_{p,ex}}{\alpha t} = \frac{P_{ex}}{\alpha}$$

kde  $P_{ex} = q_{p,ex} / t$  je dodatkový elektrický příkon potřebný pro vyrovnání teplot měřeného a referenčního prostoru. Záznam DSC-kalorimetru, který se nazývá **termogram**, je graf závislosti  $C_{p,ex}$  na  $T$  (viz Obr. 2.16). Pro entalpii příslušné změny z rovn. (2.23a) plyne

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,ex} dT$$

kde  $T_1$  a  $T_2$  jsou teploty, při kterých daný děj začíná, resp. končí. Hledaná entalpie je také rovna ploše maxima na křivce záznamu  $C_{p,ex}$  proti  $T$ .

DSC-kalorimetrem je možné vyhodnotit změny entalpie ve vzorcích s velmi malými hmotnostmi (např. 0,5 mg), což je výhoda ve srovnání s běžnými kalorimetry, které obvykle vyžadují několik gramů vzorku. Technika DSC je používána v chemickém průmyslu pro zjišťování vlastností a stability polymerů v závislosti na jejich chemické podstatě a uspořádání v nanostrukturách. Je také možné určit schopnost některých polymerů (například ethylenoxidu, EO a propylenoxidu, PO) tvořit společné agregáty. Vzniklé kopolymery se pak používají jako surfaktanty a detergenty s amfifilním charakterem (tj. s afinitou k vodě i k uhlovodíkům), který vzniká v důsledku spojení hydrofobního centrálního PO-bloku a hydrofilnějšího EO-bloku připojeného po stranách. Za zvýšené teploty agregáty tvoří micely (klastry), neboť hydrofobní centrální PO-blok se stává méně rozpustný. Silné interakce koncových EO-bloků s vodou však zůstávají zachovány. Takové chování za zvýšené teploty zesiluje amfifilní chování molekul a nutí kopolymery tvořit micely kulového tvaru. Vznik micel je silně endotermický děj, neboť dochází ke štěpení vodíkových vazeb mezi PO-blokem a vodou. Proces lze tudíž dobře monitorovat pomocí DSC-kalorimetru.

Další zvyšování teploty ovlivňuje podobu micel – z kulového tvaru přecházejí na tvar válcový. Tento děj lze rovněž sledovat na DSC-termogramu. Je z něj patrný pokles tepelné kapacity polymeru, který je pravděpodobně spojen s transformací jedné formy micel na druhou a s tomu odpovídajícím silným snížením hydratace polymeru.

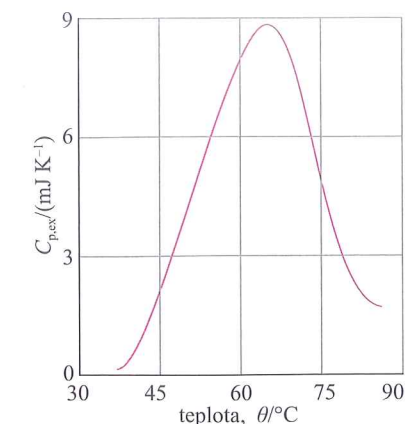
Technika DSC se také používá pro zjišťování stability proteinů, nukleových kyselin a membrán. Například termogram uvedený na Obr. 2.16 ukazuje, že v proteinu ubiquitinu dochází k endotermické konformační změně, při které najednou zaniká velké množství nekovalentních interakcí (jako jsou vodíkové můstky), což vede k denaturaci proteinu, neboli ke ztrátě jeho trojrozměrné struktury. Plocha příslušného píku na termogramu odpovídá absorbovanému teplu, resp. změně entalpie příslušného procesu. V denaturované formě proteinu termogram také odhaluje vznik nových mezimolekulových interakcí. Nárůst tepelné kapacity doprovázející denaturaci proteinu reflektuje změnu jeho kompaktní přirozené formy na takovou formu, která má daleko větší interakce s okolními molekulami vody. Toto chování je způsobeno tím, že postranní řetězce aminokyselin jsou v denaturované formě více přístupné okolí.

### 2.1.6 Adiabatické děje

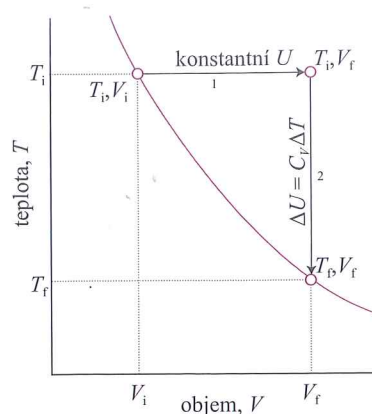
#### Důležité pojmy:

Tlak a objem ideálního plynu při jeho vratné adiabatické expanzi jsou spolu svázané vztahem, který závisí na poměru tepelných kapacit.

Již jsme uvedli vše potřebné pro to, abychom se mohli zabývat adiabatickou expanzí ideálního plynu. Při této expanzi lze očekávat snížení teploty, neboť práce se koná, ale žádné teplo systém nepřijímá. V důsledku toho vnitřní energie klesá, a tudíž klesá i teplota. Z mikroskopického pohledu kinetická energie molekul



**Obr. 2.16:** Termogram proteinu ubiquitinu při  $\text{pH} = 2,45$ . Do teploty kolem  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  si protein zachovává svoji přirozenou strukturu, nad touto teplotou pak podléhá endotermické konformační změně (upraveno podle CHOWDHRY, B.; LEHARNE, S. *J. Chem. Educ.* 1997, 74, 236)



**Obr. 2.17:** Při změně stavu z výchozí teploty a objemu na konečnou teplotu a objem můžeme celkovou změnu stavové veličiny rozdělit na dva kroky. V prvním kroku systém expanduje za konstantní teploty, čemuž v případě ideálního plynu neodpovídá žádná změna vnitřní energie. V druhém kroku se teplota systému snižuje za konstantního objemu. Celková změna vnitřní energie je dána součtem obou dílčích příspěvků.

klesla, neboť se vykonala určitá práce. Průměrná rychlost molekul se tudíž snížila, s čímž souvisí i pokles teploty.

Při změně objemu z  $V_i$  na  $V_f$  a teploty z  $T_i$  na  $T_f$  je možné změnu vnitřní energie ideálního plynu rozdělit na dva kroky (**Obr. 2.17**). V prvním se uvažuje pouze změna objemu při konstantní teplotě ( $T = T_i$ ) a v druhém kroku se uvažuje změna teploty při konstantním objemu ( $V = V_f$ ). Jelikož vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na objemu, proběhne celá její změna pouze v druhém kroku, tj. při změně teploty za konstantního objemu. Za předpokladu, že tepelná kapacita nezávisí na teplotě, je změna vnitřní energie dána vztahem

$$\Delta U = C_V(T_f - T_i) = C_V\Delta T$$

Jelikož expanze probíhá adiabaticky, platí  $q = 0$ . Z toho pro vnitřní energii následně plyne  $\Delta U = w + q = w_{\text{ad}}$  (index ad označuje adiabatický děj). Kombinací tohoto vztahu s rovn. (2.16b) dostaneme

$$w_{\text{ad}} = C_V\Delta T \quad (2.27)$$

což znamená, že práce konaná při adiabatické expanzi ideálního plynu je úměrná rozdílu teplot mezi výchozím a konečným stavem. Tento závěr přesně odpovídá tomu, co jsme očekávali při molekulovém pohledu na děj. Střední kinetická energie molekul je úměrná  $T$ , takže změna vnitřní energie způsobená změnou teploty je úměrná  $\Delta T$ . V **Doplňující informaci 2.1** (na konci textu kapitoly) si ukážeme, že výchozí ( $T_i$ ) a konečnou ( $T_f$ ) teplotou ideálního plynu při vratné adiabatické expanzi spojuje vztah

$$T_f = T_i \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c} \quad [*, \text{ rev}] \quad (2.28a)$$

kde  $c = C_{V,m}/R$ . Umocněním obou stran rovnice na  $c$  a po malé úpravě získáme ekvivalentní vztah

$$V_i T_i^c = V_f T_f^c \quad [*, \text{ rev}] \quad (2.28b)$$

který se často zapisuje ve formě  $VT^c = \text{konst.}$

**Názorný příklad:** Předpokládejme, že 0,02 mol argonu vratně adiabaticky expandovalo z výchozí teploty 25 °C a objemu 0,50 dm<sup>3</sup> na konečný objem 1,00 dm<sup>3</sup>. Izochorická molární tepelná kapacita argonu je 12,48 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> (tzn.  $c = 1,501$ ). Z rovn. (2.28a) plyne

$$T_f = (298 \text{ K}) \left( \frac{0,5 \text{ dm}^3}{1,0 \text{ dm}^3} \right)^{1/1,501} = 188 \text{ K}$$

což znamená, že došlo ke změně teploty  $\Delta T = -110$  K. Vykonanou práci pak můžeme vypočítat podle rovn. (2.27)

$$w_{\text{ad}} = (0,020 \text{ mol}) \cdot (12,48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot (-110 \text{ K}) = -27 \text{ J}$$

Všimněte si, že konečná teplota nezávisí na množství plynu v systému, vykonaná práce však ano.

**Vyzkoušejte se sami:** Vypočítejte konečnou teplotu, vykonanou práci a změnu vnitřní energie pro děj, při kterém amoniak vratně adiabaticky expanduje z počáteční teploty 25 °C a objemu 0,50 dm<sup>3</sup> na objem 2,00 dm<sup>3</sup>.

[195 K, -56 J, -56 J]

V **Doplňující informaci 2.1** také odvodíme vztah mezi objemem a tlakem platný pro vratnou adiabatickou expanzi ideálního plynu

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma \quad [*, \text{ rev}]$$

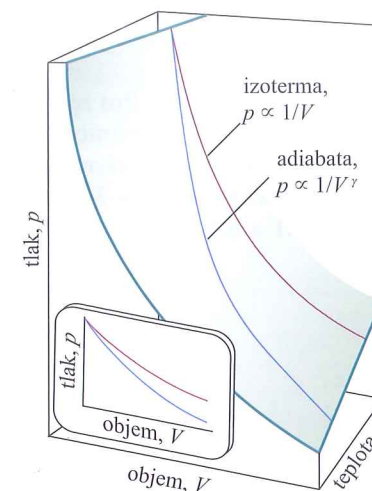
vratná adiabatická expanze ideálního plynu (2.29)

kde  $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$ . Tento vztah je obvykle souhrnně zapisován ve tvaru  $pV^\gamma = \text{konst.}$  Pro jednoatomový ideální plyn platí  $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$  – viz **odst. 2.1.2.1** a rovn. (2.26), což znamená, že  $\gamma = 5/3$ . Pro nelineární víceatomové plyny (které mohou kromě translace též rotovat) je  $C_{v,m} = 3R$ , takže  $\gamma = 4/3$ . Závislost tlaku na objemu při adiabatickém ději se znázorňuje křivkami, které se nazývají **adiabaty**. Jedna taková adiabata pro vratný děj je znázorněna na **Obr. 2.18**. Protože  $\gamma > 1$ , má adiabata strmější průběh ( $p \propto 1/V^\gamma$ ) než příslušná izoterma ( $p \propto 1/V$ ). Z fyzikálního pohledu je tento rozdíl způsoben tím, že při izotermické expanzi do systému vstupuje energie ve formě tepla a udržuje tak konstantní teplotu. Výsledkem toho je skutečnost, že tlak neklesne tolik jako při adiabatické expanzi.

**Názorný příklad:** Určité množství argonu (pro který  $\gamma = 5/3$ ) expandovalo vratně adiabaticky z tlaku 100 kPa tak, že se jeho objem zdvojnásobil. Jeho konečný tlak bude

$$p_f = \left( \frac{V_i}{V_f} \right)^\gamma p_i = \left( \frac{1}{2} \right)^{5/3} (100 \text{ kPa}) = 31,5 \text{ kPa}$$

Při izotermické expanzi vedoucí ke zdvojnásobení objemu by konečný tlak byl 50 kPa.



**Obr. 2.18:** Adiabata znázorňuje závislost tlaku na objemu pro případ adiabatické expanze či komprese plynu. Všimněte si, že při adiabatické expanzi se teplota snižuje, a tlak tudíž klesá strměji než při izotermické expanzi

**I InterActivity:** Zjistěte, jak parametr  $\gamma$  ovlivňuje závislost tlaku na objemu. Je při vyšším objemu závislost  $p-V$  výraznější nebo méně výrazná?

## 2.2 Termochemie

Termochemie se zabývá studiem přenosu energie ve formě tepla, která doprovází chemické reakce. Je to součást termodynamiky. Reaktor a jeho obsah tvoří systém a díky chemické reakci dochází k výměně energie tohoto systému s okolím. Teplo produkované nebo spotřebované reakcí můžeme měřit kalorimetricky. Jestliže reakce probíhá za konstantního objemu, můžeme naměřené teplo ztotožnit se změnou vnitřní energie; jestliže probíhá za konstantního tlaku, pak se změnou entalpie. Naopak jestliže známe  $\Delta U$  nebo  $\Delta H$  reakce, můžeme předpovídat teplo, které bude reakci doprovázet.

Již jsme se zmínili o tom, že děj, který uvolňuje energii ve formě tepla do okolí, se označuje jako exotermický, a děj, který energii spotřebovává ve formě tepla, je endotermický. Protože uvolnění tepla znamená snížení entalpie systému a absorpce tepla zvýšení entalpie systému, lze uvedenou klasifikaci uvádět též následovně

|                  |                |
|------------------|----------------|
| exotermický děj  | $\Delta H < 0$ |
| endotermický děj | $\Delta H > 0$ |

### 2.2.1 Standardní entalpie

**Důležité pojmy:**

- Standardní entalpie přeměny je rovna energii vyměněné ve formě tepla při dané přeměně, která probíhá za konstantní teploty a při které jsou jednotlivé výchozí látky a produkty uvažovány v čisté formě za standardního tlaku.
- Termochemická rovnice je chemická rovnice doplněná příslušnou změnou entalpie.
- Hessův zákon říká, že standardní entalpie celkové reakce je dána součtem standardních entalpií dílčích reakcí, ze kterých může být celková reakce složena.

Změny entalpie se obvykle udávají pro děje probíhající při standardních podmínkách. Ve většině našich diskusí budeme uvažovat standardní změnu entalpie  $\Delta H^\circ$ ,

neboli změnu entalpie pro děj, při kterém jsou výchozí látky i produkty ve svých standardních stavech:

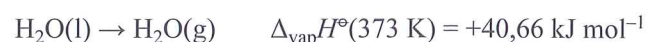
**Stručný komentář:** Pro reálné plyny a pro roztoky je definice standardních stavů komplikovanější, viz **Doplňující informace 3.2 a odst. 5.4.1 a 5.4.2.**

**Standardní stav látky je její stav v čisté formě při dané teplotě a standardním tlaku 100 kPa.**

vymezení standardního stavu

Například standardní stav kapalného ethanolu při 298 K je „čistý ethanol při 298 K a tlaku 100 kPa“, nebo standardní stav pevného železa při 500 K je „čisté železo při 500 K a tlaku 100 kPa“. Standardní změna entalpie reakce nebo fyzikální přeměny je rozdíl entalpií produktů a výchozích látek, které se všechny nacházejí ve svých standardních stavech při dané teplotě (stejně pro všechny reaktanty).

Příkladem může být **standardní výparná entalpie** (výparné teplo)  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ , což je změna entalpie (vztahovaná na 1 mol) odpovídající vypaření čisté kapaliny při tlaku 100 kPa na plyn o stejném tlaku:



(Standardní výparná entalpie či výparné teplo jsou v češtině zakořeněné termíny. Podle logiky, že změna entalpie se týká děje, by však výstižnější termín byl „standardní entalpie vypařování“. Index „vap“ je dle anglického *vaporization*. Pozn. překl.)

Jak plyne z uvedených příkladů, standardní entalpie mohou být udávány pro jakoukoliv teplotu. Termodynamická data se však podle obvyklé konvence udávají při 298,15 K (25 °C). Pokud nebude jinak uvedeno, budou všechna termochemická data uváděna při této teplotě.

### 2.2.1.1 Změny entalpie při fyzikálních přeměnách

Standardní změna entalpie, která doprovází změnu fyzikálního stavu, se nazývá **standardní entalpie přeměny** a označuje se  $\Delta_{\text{trs}}H^\circ$  (Index „trs“ je dle anglického *transition*. Pozn. překl.)

Kromě výše uvedené standardní výparné entalpie je možné pro názornost uvést **standardní entalpii tání**  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ , která se vztahuje k přechodu pevné fáze na fázi kapalnou, např.



(Index „fus“ je dle anglického *fusion*. Pozn. překl.)

Některé hodnoty  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  a  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$  jsou pro ilustraci uvedeny v **Tab. 2.3**. V **Tab. 2.4** jsou pak shrnuty nejběžnější typy přeměn a jim odpovídající označení. Bude me je používat na různých místech textu. V některých případech je výhodné znát příslušné změny entalpie při teplotách dané přeměny, jindy při konvenční teplotě 298,15 K.

Protože entalpie je stavová funkce, její změna není závislá na cestě, kterou se systém ubíral mezi výchozím a konečným stavem. Tato skutečnost je pro termochemii velmi důležitá. Například přechod pevné látky na páru si můžeme předsta-

**Tabulka 2.3:** Standardní entalpie tání  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$  při teplotě tání  $T_f$  a standardní výparná entalpie  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  při teplotě varu  $T_b$  (další hodnoty jsou v **Tab. 2.3** v části **Data**)

| Látka                         | Tání           |   | Vypařování     |   |
|-------------------------------|----------------|---|----------------|---|
|                               | $T_f/\text{K}$ | $\Delta_{\text{fus}}H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$ | $T_b/\text{K}$ | $\Delta_{\text{vap}}H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$ |
| Ar                            | 83,81          | 1,188   | 87,29          | 6,506   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 278,61         | 10,59   | 353,2          | 30,8  |
| H <sub>2</sub> O              | 273,15         | 6,008   | 373,15         | 40,656  |
| He                            | 3,5            | 0,021   | 4,22           | 0,084   |

**Tabulka 2.4:** Entalpie přeměn

| Přeměna             | Angl. výraz † | Děj  | Symbol*)               |
|---------------------|---------------|--|------------------------|
| modifikační přeměna | transition    | fáze $\alpha \rightarrow$ fáze $\beta$   | $\Delta_{\text{trs}}H$ |
| tání                | fusion        | $s \rightarrow l$  | $\Delta_{\text{fus}}H$ |
| vypařování          | vaporization  | $l \rightarrow g$  | $\Delta_{\text{vap}}H$ |
| sublimace           | sublimation   | $s \rightarrow g$  | $\Delta_{\text{sub}}H$ |
| směšování           | mixing        | čisté látky $\rightarrow$ směs   | $\Delta_{\text{mix}}H$ |
| rozpuštění          | solution      | čistá látka $\rightarrow$ roztok   | $\Delta_{\text{sol}}H$ |
| hydratace           | hydration     | $X^+(\text{g}) \rightarrow X^+(\text{aq})$   | $\Delta_{\text{hyd}}H$ |
| atomizace           | atomization   | látka(s, l, g) $\rightarrow$ atomy (g)   | $\Delta_{\text{at}}H$  |
| ionizace            | ionization    | $X(\text{g}) \rightarrow X^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$                                  | $\Delta_{\text{ion}}H$ |
| připojení elektronu | electron gain | $X(\text{g}) + e^- \rightarrow X^-(\text{g})$  | $\Delta_{\text{eg}}H$  |
| reakce              | reaction      | výchozí látky $\rightarrow$ produkty   | $\Delta_rH$            |
| spalování           | combustion    | látka(s, l, g) + O <sub>2</sub> $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> (g)+H <sub>2</sub> O(l, g) | $\Delta_cH$            |
| slučování           | formation     | prvky $\rightarrow$ sloučenina   | $\Delta_fH$            |
| aktivace            | activation    | výchozí látky $\rightarrow$ aktivovaný komplex   | $\Delta^\ddagger H$    |

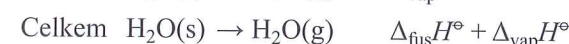
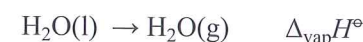
\* Symbol podle doporučení IUPAC. V běžném použití se často index označující přeměnu uvádí až za  $\Delta H$  (např.  $\Delta_{\text{fus}}H$ ) – viz vysvětlení na předchozí stránce.

† Anglický výraz je zde uváděn proto, že podle něj je odvozena zkratka v symbolu. Pozn. překl.

vit tak, že probíhá dvěma různými způsoby. První způsob je sublimace, tj. přímý přechod, který například u vody můžeme zapsat jako



Druhý způsob je sekvence dvou dějů, a to tání pevné látky na kapalinu a následné vypařování kapaliny na páru



Protože úhrnný výsledek druhého způsobu je shodný s přímým přechodem – viz schéma (1) vpravo, pro standardní entalpii sublimace platí

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ = \Delta_{\text{fus}}H^\circ + \Delta_{\text{vap}}H^\circ \quad (2.30)$$

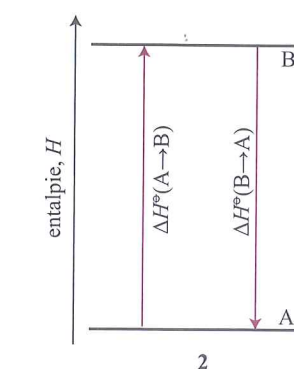
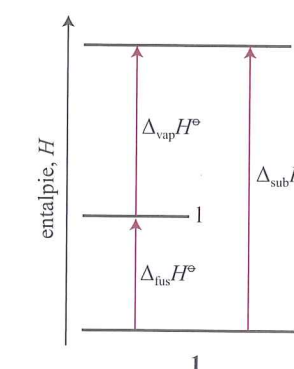
ovšem za předpokladu, že uvedené entalpie fázových přechodů jsou udány při stejné teplotě. Jelikož  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ > 0$ , z rovn. (2.30) také plyne, že standardní entalpie sublimace je při stejné teplotě větší než standardní výparná entalpie.

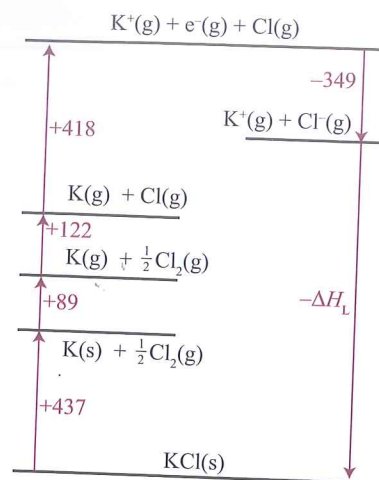
Další důsledek toho, že entalpie je stavová funkce, se týká děje probíhajícího vpřed a příslušného děje zpětného. Jejich standardní změny entalpií se mezi sebou liší pouze ve znaménku – viz schéma (2) vpravo

$$\Delta H^\circ(\text{A} \rightarrow \text{B}) = -\Delta H^\circ(\text{B} \rightarrow \text{A}) \quad (2.31)$$

Například výparná entalpie vody je při 298 K +44 kJ mol<sup>-1</sup>, což znamená, že příslušná entalpie kondenzace (též při 298 K) je -44 kJ mol<sup>-1</sup>.

Vypařování pevných látek často vyžaduje značnou energii, a to zejména pokud to jsou látky iontového charakteru. Ty musí při ději, který můžeme napsat jako





**Obr. 2.19:** Bornův-Haberův cyklus pro KCl při 298 K. Změny entalpie jsou v kJ mol<sup>-1</sup>.

překonávat silné coulombické interakce. Standardní entalpie pro tento děj,  $\Delta H_L$ , se nazývá **mřížková entalpie**. Její hodnota je stejná jako (vnitřní) energie mřížky při  $T = 0$ . Za běžných teplot se tyto dvě veličiny liší jen o několik kJ mol<sup>-1</sup>, což je rozdíl, který lze zanedbat.

Experimentální hodnoty mřížkové entalpie se získávají Bornovým-Haberovým cyklem. Je to uzavřený cyklus přeměn, který začíná i končí ve stejném stavu. Jeden z jeho kroků je tvorba látky z iontů v plynném stavu (dostatečně od sebe vzdálených).

**Názorný příklad:** Na Obr. 2.19 je uveden typický Bornův-Haberův cyklus pro chlorid draselný. Skládá se z následujících kroků (výhodné je začínat od prvků):

|  | $\Delta H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$ |   |
|--|---|---|
| 1. sublimace K(s)                              | +89                                     | disociační entalpie K(s)                              |
| 2. disociace $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> (g) | +122                                    | $\frac{1}{2}$ disociační entalpie Cl <sub>2</sub> (g) |
| 3. ionizace K(g)                               | +418                                    | ionizační entalpie K(g)                               |
| 4. připojení elektronu k Cl(g)                 | -349                                    | entalpie zisku elektronu Cl(g)                        |
| 5. kondenzace pevné látky z plynu              | $-\Delta H_L / (\text{kJ mol}^{-1})$    |   |
| 6. rozklad látky                               | +437                                    | slučovací entalpie KCl(s) s opačným znaménkem         |

Jelikož cyklus začíná i končí ve stejném stavu látek, celková změna entalpie musí být nulová, tudíž

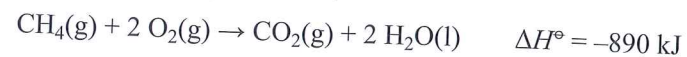
$$89 + 122 + 418 - 349 - \Delta H_L / (\text{kJ mol}^{-1}) + 437 = 0$$

Z této rovnice pak dostaneme mřížkovou entalpii KCl,  $\Delta H_L = +717 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Některé mřížkové entalpie jsou pro ilustraci uvedeny v Tab. 2.5. Vysokou hodnotu  $\Delta H_L$  mají látky, jejichž ionty jsou relativně malé a nesou přitom velký náboj. V takovém případě jsou totiž ionty těsně u sebe a silně se přitahují. Kvantitativní vztahy mezi mřížkovou entalpií a strukturou jsou uvedeny v odst. 19.1.2.

### 2.2.1.2 Entalpie chemických přeměn

Nyní se budeme zabývat změnami entalpie, které jsou spojeny s chemickými přeměnami. Pro tyto účely se používá zápis nazývaný **termochemická rovnice**. Je to kombinace stechiometrické rovnice reakce s vyznačenými skupenstvími jednotlivých látek a hodnoty **standardní reakční entalpie**, která odpovídá uvedené stechiometrii a skupenství látek v dané chemické přeměně. Příkladem může být spalování methanu při 298 K:



Standardní reakční entalpie  $\Delta_r H^\circ$  reprezentuje změnu entalpie pro děj, při kterém výchozí látky ve svých standardních stavech reagují na produkty, také ve svých standardních stavech, neboli

čisté, od sebe oddělené výchozí látky ve svých standardních stavech  $\rightarrow$   
čisté, od sebe oddělené produkty ve svých standardních stavech

Změny entalpie při směšování a separaci látek jsou (kromě případů iontových reakcí v roztoku) nevýznamné ve srovnání se změnou entalpie vyvolanou samotnou reakcí. Pro výše uvedený příklad spalování methanu standardní reakční entalpie  $\Delta_r H^\circ$  odpovídá ději, při kterém 1 mol CH<sub>4</sub> (ve formě čistého plynu při

**Tabulka 2.5:** Mřížková entalpie při 298 K (další hodnoty jsou v Tab. 2.5 v části Data)

| Látka | $\Delta H_L / (\text{kJ mol}^{-1})$ |
|-------|-------------------------------------|
| NaF   | 787                                 |
| NaBr  | 751                                 |
| MgO   | 3 850                               |
| MgS   | 3 406                               |

100 kPa) reaguje s 2 mol O<sub>2</sub> (ve formě čistého plynu při 100 kPa) za vzniku 1 mol CO<sub>2</sub> (ve formě čistého plynu při 100 kPa) a 2 mol H<sub>2</sub>O (ve formě čisté kapaliny při 100 kPa).

V obecném případě je standardní reakční entalpie definována vztahem

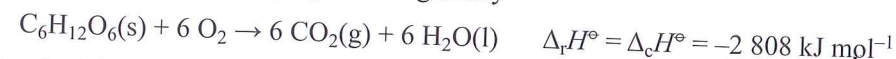
$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{vých.látky}} \nu H_m^\circ \quad \text{definice standardní reakční entalpie} \quad [2.32]$$

kde  $H_m^\circ$  jsou standardní molární entalpie (při požadované teplotě) jednotlivých látek účastnících se reakce. Tyto entalpie jsou násobeny stechiometrickými koeficienty  $\nu$ , což jsou v tomto případě bezrozměrná kladná čísla. (V některých jiných učebnicích jsou termochemické veličiny definovány tak, že stechiometrické koeficienty výchozích látek mají záporné hodnoty. Viz též Odst. 2.2.2.1. Pozn. překl.). Například pro reakci obecně zapsanou jako  $2 \text{A} + \text{B} \rightarrow 3 \text{C} + \text{D}$  je standardní reakční entalpie dána vztahem

$$\Delta_r H^\circ = [3H_m^\circ(\text{C}) + H_m^\circ(\text{D})] - [2H_m^\circ(\text{A}) + H_m^\circ(\text{B})]$$

$\Delta_r H^\circ$  je molární veličina (vztahovaná na 1 mol), což plyne z toho, že je vypočítána z hodnot molárních entalpií látek. Hodnota entalpie vztahovaná „na 1 mol“ se v tomto případě interpretuje tak, že se míní na „1 mol“ reakčních přeměn, tzn. dle uvedené stechiometrie „na 2 mol A“ nebo „na 1 mol B“ nebo „na 3 mol C“ nebo „na 1 mol D“. Hodnota  $\Delta_r H^\circ$  tudíž závisí na daném zápisu chemické reakce, resp. na její stechiometrii. Z tohoto důvodu se v termochemii používá výše uvedený zápis pomocí termochemické rovnice.

Některé standardní reakční entalpie mají speciální význam a své vlastní pojmenování. **Standardní spalná entalpie**  $\Delta_c H^\circ$ , je standardní reakční entalpie úplné oxidace 1 mol organické látky na plynný CO<sub>2</sub>, kapalnou vodu, event. i na další definované produkty spalování. (Index „c“ je dle anglického *combustion*. Pozn. překl.) Příkladem může být spalování glukosy



Uvedená hodnota reakčního tepla, totožná se standardní spalnou entalpií, znamená, že při spálení 1 mol C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>(s) (za standardních podmínek při 298 K) se uvolní teplo 2 808 kJ. Standardní spalné entalpie některých dalších organických látek jsou pro ilustraci uvedeny v Tab. 2.6.

**Tabulka 2.6:** Standardní slučovací ( $\Delta_f H^\circ$ ) a spalné entalpie ( $\Delta_c H^\circ$ ) vybraných organických látek při 298 K (další hodnoty jsou v Tab. 2.6 v části Data)

| Látka  | $\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$ | $\Delta_c H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$ |
|--|---|---|
| benzen, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)                  | +49,0                                     | -3 268                                    |
| ethan, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)                   | -84,7                                     | -1 560                                    |
| glukosa, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s) | -1 274                                    | -2 808                                    |
| methan, CH <sub>4</sub> (g)                                | -74,8                                     | -890                                      |
| methanol, CH <sub>3</sub> OH(l)                            | -238,7                                    | -726                                      |

### 2.2.1.3 Hessův zákon

Standardní entalpie jednotlivých reakcí mohou být kombinovány tak, že se získá standardní entalpie jiné reakce. Tato termodynamická aplikace se nazývá **Hessův zákon**.

Standardní entalpie celkové reakce je dána součtem standardních entalpií reakcí, na které může být rozdělena.

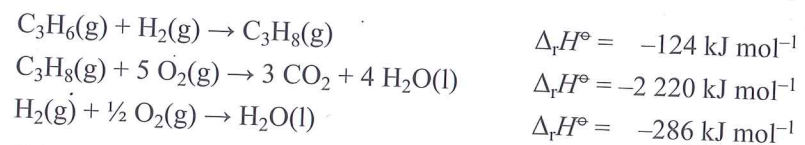
Hessův zákon

Dílejší reakce dokonce nemusí být prakticky realizovatelné (mohou být hypotetické). Termodynamickým principem Hessova zákona je nezávislost  $\Delta_r H^\circ$  (jakož-

to stavové veličiny) na cestě. Látky účastníci se reakce mohou být podrobeny různým (i hypotetickým) přeměnám, jejichž kombinací se získá úhrnná chemická reakce, která nás zajímá. Její standardní reakční entalpie se pak získá stejnou kombinací standardních entalpií daných dílčích reakcí. Jediný předpoklad je, že všechny reakce musí splňovat látkovou bilanci. Pomocí Hessova zákona lze získat termochemické informace i pro takové reakce, pro které by bylo obtížné či dokonce nemožné tyto informace získat přímo (např. měřením).

### Příklad 2.5: Použití Hessova zákona

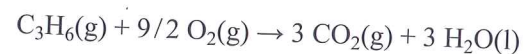
Jsou známy standardní reakční entalpie hydrogenace propenu, spalování propanu a spalování vodíku.



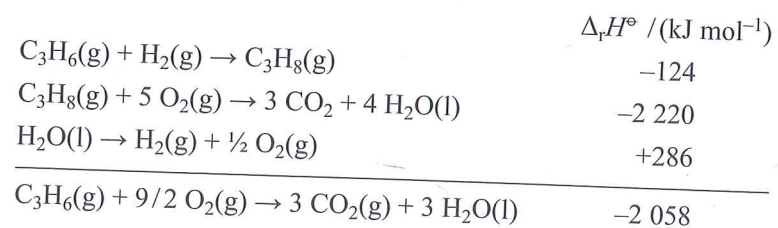
Z těchto termochemických dat vypočítejte standardní reakční entalpii spalování propenu.

**Postup:** K řešení je potřeba mít schopnost sestavit hledanou termochemickou rovnici z rovnic, které jsou k dispozici. Sčítáním a odčítáním chemických rovnic nebo jejich násobku je nutno dospět k požadované reakci. Následně pak stejnými matematickými operacemi se standardními entalpiemi dílčích reakcí se získá hledané standardní reakční teplo.

**Řešení:** Spalovací reakce, kterou musíme zkombinovat z daných termochemických rovnic, je



Uvedenou reakci získáme, sečteme-li první dvě dané reakce a odečteme třetí. Odečíst reakci znamená jí přičíst, ale zapsanou pro zpětnou reakci, tzn.



Pro zpětnou reakci bylo použito pravidlo (2.21), tedy že její standardní entalpie má opačné znaménko než entalpie reakce přímé.

**Vyzkoušejte se sami 2.6:** Pomocí standardní spalné entalpie benzenu a cyklohexanu vypočítejte standardní reakční entalpii hydrogenace benzenu na cyklohexan. [-205 kJ mol<sup>-1</sup>]

Tabulka 2.7: Termochemická data některých paliv

| Palivo   | Spalovací reakce   | Δ <sub>c</sub> H°<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | Měrná entalpie<br>(kJ g <sup>-1</sup> ) | Hustota entalpie<br>(kJ dm <sup>-3</sup> ) |
|----------|--|--|---|--|
| vodík    | H <sub>2</sub> (g) + ½ O <sub>2</sub> (g) → H <sub>2</sub> O(l)  | -286   | 142                                     | 13   |
| methan   | CH <sub>4</sub> (g) + 2 O <sub>2</sub> (g) → CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O(l)                     | -890   | 55                                      | 40   |
| oktan    | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (g) + 25/2 O <sub>2</sub> (g) → 8 CO <sub>2</sub> + 9 H <sub>2</sub> O(l) | -5 471                                       | 48                                      | 3,8 · 10 <sup>4</sup>                      |
| methanol | CH <sub>3</sub> OH(l) + 3/2 O <sub>2</sub> (g) → CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O(l)                 | -726   | 23                                      | 1,8 · 10 <sup>4</sup>                      |

## Využití v biologii

### I-2.2 Potraviny a zdroje energie

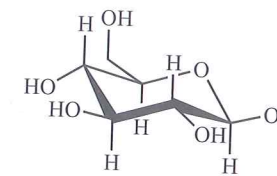
Termodynamické vlastnosti paliv a potravin jsou obvykle diskutovány pomocí měrných entalpií, neboli spalných entalpií vztažených na gram látky. Můžeme říci, že měrná entalpie je Δ<sub>c</sub>H° / M, kde Δ<sub>c</sub>H° značí standardní spalnou entalpii a M molární hmotnost dané látky. Některé standardní spalné entalpie paliv jsou pro názornost uvedeny v Tab. 2.7.

Typický mladý muž kolem 20 let denně vyžaduje energetický přísun v hodnotě 12 MJ, pro ženy stejného věku to je kolem 9 MJ. Kdyby tento energetický příjem měl být pokryt pouze konzumací glukosy (viz vzorec vpravo), jejíž měrná entalpie je 16 kJ g<sup>-1</sup>, bylo by jí pro muže na jeden den potřeba 750 g a pro ženu 560 g.

Tuky jsou estery mastných kyselin s dlouhými řetězci. Jejich spalná entalpie se pohybuje kolem 38 kJ g<sup>-1</sup>, což je mnohem více než pro sacharidy a jen o něco méně než pro uhlovodíky používané jako palivo (48 kJ g<sup>-1</sup>). Tuky jsou tudíž využívány pro uskladňování energie. Spotřebovávají se pouze tehdy, když má tělo nedostatek snadněji stravitelných sacharidů. U živočichů žijících v polárních oblastech tukové zásoby zároveň slouží jako tepelná izolace. Tuk může sloužit i zvířatům žijícím v oblastech s nedostatkem vody (např. velbloudům) jako nepřímá zásobárna vody. Voda je totiž jedním z oxidačních produktů při odbourávání tuků.

Tělo jako zdroj energie využívá také bílkoviny. Jejich součástí, aminokyseliny, jsou však pro tento účel příliš „vzácné“. Místo toho se zužitkovávají na tvorbu jiných bílkovin. Když ale dojde k oxidaci bílkovin (na močovinu, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), je příslušná entalpie srovnatelná s entalpií oxidace sacharidů.

Teplo uvolněné oxidací potravy se využívá k tomu, aby se tělo udržovalo na teplotě 35,6 až 37,8 °C. Ke schopnosti těla reagovat na změnu vnějších podmínek přispívá mnoho aspektů. Rovnoměrná teplota se v těle udržuje převážně pomocí krevního oběhu. Když tělo vyžaduje rychlé ochlazení, krev začíná více proudit i do kapilár v kůži, což způsobuje typické zčervenání (homeostáza). Dalším důležitým aspektem udržování správné teploty těla je odpařování vody z povrchu kůže. Výparná entalpie vody je 2,4 kJ g<sup>-1</sup>, takže při fyzické námaze je možné díky pocení z těla vypařit 1–2 dm<sup>3</sup> vody za hodinu, čemuž odpovídá odvod tepla v hodnotách 2,4 až 5 MJ h<sup>-1</sup>.



3 α-D-glukosa  
(α-D-glukopyranosa)

### 2.2.2 Standardní slučovací entalpie

#### Důležité pojmy:

- Standardní slučovací entalpie jsou definovány pomocí referenčních stavů prvků.
- Standardní reakční entalpie je dána rozdílem standardních slučovacích entalpií produktů a výchozích látek příslušné chemické reakce.
- Pro odhad standardních slučovacích entalpií je možné použít výpočetní modelování.

**Standardní slučovací entalpie** Δ<sub>f</sub>H° látky je standardní reakční teplo reakce, při které vzniká 1 mol dané látky z prvků v referenčním stavu (index „f“ je z angl. *formation*; pozn. překl.).

**Referenční stav prvku je jeho nejstabilnější stav při dané teplotě a tlaku 100 kPa.**

vymezení pojmu referenční stav

Například při 298 K je referenční stav pro dusík plynný dusík, pro rtuť kapalná rtuť, pro uhlík pevný grafit, pro cín pevný cín v alotropické modifikaci β (bílý cín). V tomto pravidle však existují i výjimky. Například pro fosfor se za referenční stav považuje bílý fosfor, přestože tato alotropická modifikace není nejstabilnější formou fosforu, je to ale jeho nejrozšířenější modifikace. Standardní