

Obr. 2.19: Bornův–Haberův cyklus pro KCl při 298 K. Změny entalpie jsou v kJ mol⁻¹.

překonávat silné coulombické interakce. Standardní entalpie pro tento děj, ΔH_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⁻¹, 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 ₂ (g)	+122	$\frac{1}{2}$ disociační entalpie Cl ₂ (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

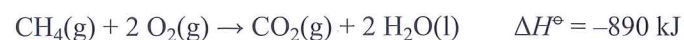
$$89 + 122 + 418 - 349 - \Delta H_L / (\text{kJ mol}^{-1}) + 437 = 0$$

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 ΔH_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 CH₄ (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 O₂ (ve formě čistého plynu při 100 kPa) za vzniku 1 mol CO₂ (ve formě čistého plynu při 100 kPa) a 2 mol H₂O (ve formě čisté kapaliny při 100 kPa).

V obecném případě je standardní reakční entalpie definována vztahem

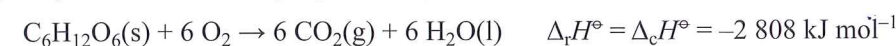
$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu H_m^\circ - \sum_{\text{výchl.látky}} \nu H_m^\circ \quad \text{definice standardní reakční entalpie} \quad [2.32]$$

kde H_m° jsou standardní molární entalpie (při požadované teplotě) jednotlivých látek účastnících se reakce. Tyto entalpie jsou násobeny stechiometrickými koeficienty ν , 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 (vztažená na 1 mol), což plyne z toho, že je vypočítána z hodnot molárních entalpií látek. Hodnota entalpie vztažená „na 1 mol“ se v tomto případě interpretuje tak, že se míní na „1 mol“ reakčních přeměn, tzn. dle uvedených stechiometrií „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 CO₂, 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 C₆H₁₂O₆(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 ₆ H ₆ (l)	+49,0	-3 268
ethan, C ₂ H ₆ (g)	-84,7	-1 560
glukosa, C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1 274	-2 808
methan, CH ₄ (g)	-74,8	-890
methanol, CH ₃ 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.

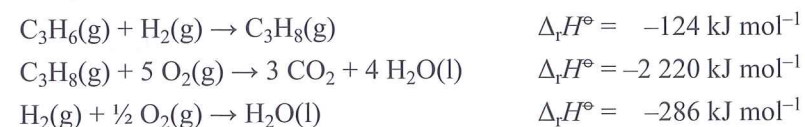
Hessův zákon

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

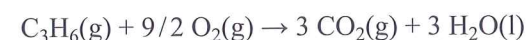
Jsou známy standardní reakční entalpie hydrogenace propenu, spalování propanu a spalování vodíku.



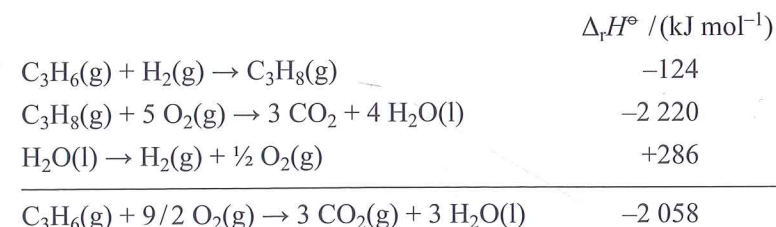
Z těchto termochemických dat vypočítejte standardní reakční entalpii spalování propenu.

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⁻¹]

Tabulka 2.7: Termochemická data některých paliv

Palivo	Spalovací reakce	$\Delta_c H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	Měrná entalpie (kJ g ⁻¹)	Hustota entalpie (kJ dm ⁻³)
vodík	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	142	13
methan	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-890	55	40
oktan	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g}) + 25/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 8 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-5 471	48	$3,8 \cdot 10^4$
methanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-726	23	$1,8 \cdot 10^4$

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 $\Delta_c H^\circ / M$, kde $\Delta_c H^\circ$ 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⁻¹, 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⁻¹, což je mnohem více než pro sacharidy a jen o něco méně než pro uhlovodíky používané jako palivo (48 kJ g⁻¹). 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(NH₂)₂), je příslušná entalpie srovnatelná s entalpií oxidace sacharidů.

Teplu 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 kapiolár 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⁻¹, takže při fyzické námaze je možné díky pocení z těla vypařit 1–2 dm³ vody za hodinu, čemuž odpovídá odvod tepla v hodnotách 2,4 až 5 MJ h⁻¹.

2.2.2 Standardní slučovací entalpie

Důležité pojmy:

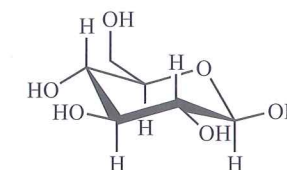
- Standardní slučovací entalpie jsou definovány pomocí referenčních stavů prvků.
- Standardní reakční entalpie je dána rozdílem standardních slučovacích entalpií produktů a výchozích látek příslušné chemické reakce.
- Pro odhad standardních slučovacích entalpií je možné použít výpočetní modelování.

Standardní slučovací entalpie $\Delta_f H^\circ$ 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



3 α -D-glukosa
(α -D-glukopyranosa)

Tabulka 2.8: Standardní slučovací entalpie některých anorganických látek při 298 K (další hodnoty jsou v Tab. 2.8 v části Data)

	$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$
H ₂ O(l)	-285,83
H ₂ O(g)	-241,82
NH ₃ (g)	-46,11
N ₂ H ₄ (l)	+50,63
NO ₂ (g)	+33,18
N ₂ O ₄ (g)	+9,16
NaCl(s)	-411,15
KCl(s)	-436,75

slučovací entalpie jsou vztaženy na 1 mol látky. Například u kapalného benzenu se jedná o slučovací reakci



pro kterou standardní reakční entalpie, tzn. zároveň i slučovací entalpie benzenu, je +46 kJ mol⁻¹. Standardní slučovací entalpie prvků, které se nacházejí ve svých referenčních stavech, jsou nulové při všech teplotách, neboť se jedná o reakční entalpie „nulových“ reakcí typu N₂(g) → N₂(g). Příklady několika slučovacích entalpií jsou uvedeny v Tab. 2.6 a 2.8.

Vyjádření standardní slučovací entalpie iontů v roztoku je poněkud problematické, neboť není možné připravit roztok, který by obsahoval pouze kationty nebo pouze anionty. Pro vyřešení tohoto problému byla pro ionty H⁺ definována standardní slučovací entalpie jako nulová při všech teplotách, neboli

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad \text{úmluva pro ion v roztoku} \quad (2.33)$$

Například pro HBr(aq) byla zjištěna hodnota standardní slučovací entalpie -122 kJ mol⁻¹. Vzhledem k uvedené definici to však znamená, že celá tato hodnota je přisuzována iontu Br⁻(aq), tzn. $\Delta_f H^\circ(\text{Br}^-, \text{aq}) = -122 \text{ kJ mol}^{-1}$. Známeli dále např. slučovací entalpii AgBr(aq), můžeme $\Delta_f H^\circ(\text{Br}^-, \text{aq})$ použít pro určení $\Delta_f H^\circ(\text{Ag}^+, \text{aq})$. Tento postup se pak dále rozšiřuje pro získání slučovacích entalpií ostatních iontů. Jejich hodnoty jsou tudíž adjustovány díky tomu, že pro jeden ion, H⁺(aq), byla definována nulová hodnota $\Delta_f H^\circ$.

2.2.2.1 Reakční a slučovací entalpie

V principu je hypoteticky možné každou chemickou reakci provádět tak, že se nejprve výchozí látky rozloží na prvky, ze kterých se následně sloučí produkty. Hodnota standardní reakční entalpie celkové reakce, $\Delta_r H^\circ$, je pak dána součtem příslušných „rozkladných“ a slučovacích reakcí. V uvedeném smyslu je rozkladnou reakcí míněn opačný proces ke slučování látky z prvků, tzn. její entalpie je rovna slučovací entalpii s opačným znaménkem (viz schéma vlevo). K výpočtu standardní reakční entalpie tudíž postačuje znalost slučovacích entalpií

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{vých.látky}} \nu \Delta_f H^\circ \quad \text{postup výpočtu standardní reakční entalpie} \quad (2.34a)$$

kde slučovací entalpie jednotlivých látek účastnících se reakce jsou násobeny příslušnými stechiometrickými koeficienty. V některých případech se používá jiný způsob zápisu posledně uvedeného vztahu, a to

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ(i) \quad (2.34b)$$

kde ν_i jsou **stechiometrická čísla**, která jsou kladná ($\nu_i > 0$) pro produkty a záporná ($\nu_i < 0$) pro výchozí látky (na rozdíl od stechiometrických koeficientů ν , které jsou vždy kladné). (Uvedený způsob zápisu je výhodný zejména pro výpočty prováděné na počítači. Pozn. překl.)

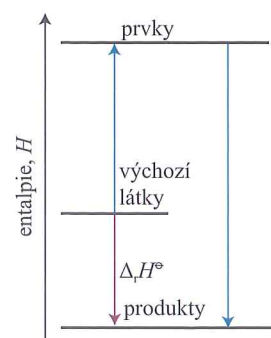
Názorný příklad: Za využití vztahu (2.34a) se standardní entalpie reakce $2 \text{NH}_3(\text{l}) + 2 \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) + 4 \text{N}_2(\text{g})$ vypočítá takto:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= [\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, \text{g})] - [2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{l}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}, \text{g})] = \\ &= [-187,78 + 4 \cdot 0] \text{ kJ mol}^{-1} - [2 \cdot 264,0 + 2 \cdot 90,25] \text{ kJ mol}^{-1} = \\ &= -896,3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Při aplikaci vztahu (2.34b) použijeme stechiometrická čísla $\nu(\text{NH}_3) = -2$, $\nu(\text{NO}) = -2$, $\nu(\text{H}_2\text{O}) = +1$ a $\nu(\text{N}_2) = +4$ a získáme vztah

$$\Delta_r H^\circ = -2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, \text{l}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{NO}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2, \text{l}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{N}_2, \text{g})$$

který vede ke stejnému výsledku.



Stručný komentář:

Stechiometrická čísla, u kterých se používá kladné i záporné znaménko, se označují ν_i nebo $\nu(\text{J})$. Stechiometrické koeficienty, které jsou vždy kladné, se označují bez indexu, tj. ν .

2.2.2.2 Slučovací entalpie a molekulové modelování

Ukázali jsme, jak získat reakční entalpie ze standardních slučovacích entalpií látek. Naskytá se otázka, zda je možné tyto entalpie získat na podkladě znalostí o chemické struktuře látek. Stručně řečeno, dosud neexistuje termodynamicky exaktní způsob výpočtu $\Delta_f H^\circ$ látek, který by využíval pouze příspěvky jednotlivých atomů a vazeb v molekule. V minulosti se používal aproximativní postup založený na **střední vazebné entalpii** $\Delta H(\text{A-B})$, tj. entalpii doprovázející rozštěpení vazby A-B



Tento postup se ukázal být velmi nespolehlivý. Částečně to bylo díky tomu, že entalpie $\Delta H(\text{A-B})$ byla zprůměrována z údajů pro více příbuzných látek. Postup také nedovedl rozlišit geometrické izomery látek, ve kterých se vyskytovaly stejné vazby A-B. Experimentálně bylo přitom zjištěno, že u takových izomerů se slučovací entalpie mohou poměrně výrazně lišit.

Zmíněný postup se nyní ve značné míře nahrazuje počítačovým molekulovým modelováním. Komerčně dostupné výpočetní programy jsou schopné na podkladě principu uvedeného v kap. 10 počítat $\Delta_f H^\circ$ pro molekuly, které uživatel nakreslí na obrazovku, výpočet může být proveden i pro různé konformace molekul. Pro methylcyklohexan byly např. vypočítány rozdíly entalpií mezi jednotlivými konformacemi od 5,9 do 7,9 kJ mol⁻¹, což poměrně dobře odpovídá experimentální hodnotě 7,5 kJ mol⁻¹. Uspokojivá shoda mezi vypočtenými a experimentálními daty je však zatím docela vzácná. Výpočetní metody jsou téměř vždy schopny určit, která konformace molekuly bude stabilnější, ale obvykle nejsou schopny správně určit velikost rozdílu konformačních entalpií. Nejspolehlivějším způsobem určení slučovacích entalpií zatím stále zůstává kalorimetrie, využívající měření spalných entalpií.

2.2.3 Teplotní závislost reakční entalpie

Důležité pojmy:

Teplotní závislost reakční entalpie vyjadřuje Kirchhoffův zákon.

Standardní entalpie mnoha významných reakcí byly měřeny při různých teplotách. Pokud však tyto informace chybějí, je možné reakční entalpie při různých teplotách vypočítat z tepelných kapacit látek a z reakční entalpie známé při jedné teplotě (viz Obr. 2.20). Data o tepelných kapacitách látek jsou obvykle přesnější než experimentální data $\Delta_r H^\circ$. Výpočetní postup, který bude nyní demonstrován, je tedy pro určování $\Delta_r H^\circ$ při vyšších teplotách přesnější než přímé experimentální stanovení této entalpie.

Z rovn. (2.23a) vyplývá, že pokud je látka ohřívána z T_1 na T_2 , její entalpie se z hodnoty $H(T_1)$ změní na

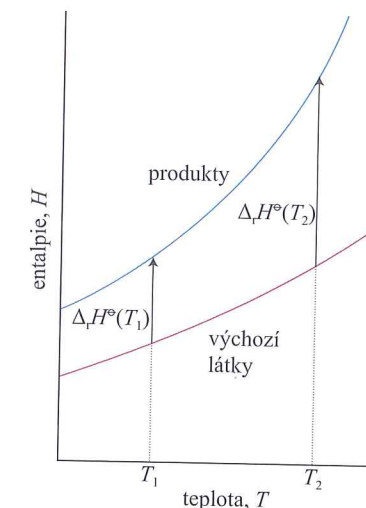
$$H_m(T_2) = H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \quad (2.35)$$

(Přitom předpokládáme, že v teplotním intervalu od T_1 do T_2 nedochází k žádné fázové přeměně látky.) Jelikož vztah platí pro všechny látky účastnící se reakce, standardní reakční entalpie se změní z hodnoty $\Delta_r H^\circ(T_1)$ na hodnotu

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ \, dT \quad \text{Kirchhoffův zákon} \quad (2.36a)$$

kde $\Delta_r C_p^\circ$ je rozdíl tepelných kapacit látek ve standardních stavech, přičemž každá tepelná kapacita je násobena odpovídajícím stechiometrickým koeficientem.

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{\text{produkty}} \nu C_p^\circ - \sum_{\text{vých.látky}} \nu C_p^\circ \quad (2.36b)$$



Obr. 2.20: Zobrazení principu Kirchhoffova zákona. Po zvýšení teploty entalpie produktů i výchozích látek vzrostla. Každá z nich však v důsledku různých tepelných kapacit látek vzrostla jinak. Teplotní změna reakční entalpie pak odráží uvedenou skutečnost

Rovnice (2.36) se nazývá Kirchhoffův zákon. Pro běžně používané teplotní intervaly obvykle postačuje tepelné kapacity látek považovat za teplotně nezávislé. Víme ale, že tepelné kapacity jednotlivých látek na teplotě závisí. Jejich rozdíl, který vystupuje v rovn. (2.36b), však teplotní závislost nemívá nějak výraznou. V případech, ve kterých se vyžaduje vyšší přesnost výpočtů, se teplotní závislost tepelných kapacit použije např. ve formě rovn. (2.25).

Příklad 2.6: Použití Kirchhoffova zákona

Standardní slučovací entalpie $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ při 298 K je $-241,82 \text{ kJ mol}^{-1}$. Izo- barické molární tepelné kapacity $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ a $\text{O}_2(\text{g})$ jsou 33,58, 28,82 a $29,36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Odhadněte standardní slučovací entalpii $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ při 100°C . (Teplotní závislosti $C_{p,m}$ neuvažujte.)

Postup: Pro teplotně nezávislé $\Delta_r C_p^\circ$ je možné integrál v rovn. (2.36a) vyjádřit jako $\Delta_r C_p^\circ(T_2 - T_1)$, a tudíž

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ(T_2 - T_1)$$

pro výpočty $\Delta_r C_p^\circ$ je nutno správně zapsat a vyčíslit chemickou reakci.

Řešení: Reakce, která nás zajímá je $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Z její stechiometrie plyne

$$\Delta_r C_p^\circ = C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - [C_{p,m}^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} C_{p,m}^\circ(\text{O}_2, \text{g})] = -9,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Následně vyčíslíme hledanou reakční entalpii

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(373 \text{ K}) &= -241 820 \text{ J mol}^{-1} + (-9,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(75 \text{ K}) = \\ &= -242 564 \text{ J mol}^{-1} = -242,6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Vyzkoušejte se sami 2.7: Odhadněte slučovací entalpii cyklohexanu $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$ při 400 K. Použijte data z Tab. 2.6. [-163 kJ mol^{-1}]

2.3 Stavové funkce a totální diferenciál

V odst. 2.1.2 bylo uvedeno, že hodnota stavové funkce (veličiny) závisí pouze na daném stavu systému a nezávisí na jeho historii (tzn. na cestě, kterou se do daného stavu dostal). Stavové funkce jsou vnitřní energie a entalpie. Veličiny, které na cestě systému mezi dvěma stavy závisí, jsou nestavové (procesové) veličiny. Mezi nestavové veličiny patří zejména teplo a práce. O systému nelze hovořit tak, že v daném stavu má určitou hodnotu tepla a práce. Tyto veličiny totiž závisí na cestě, kterou systém procházel z výchozího stavu.

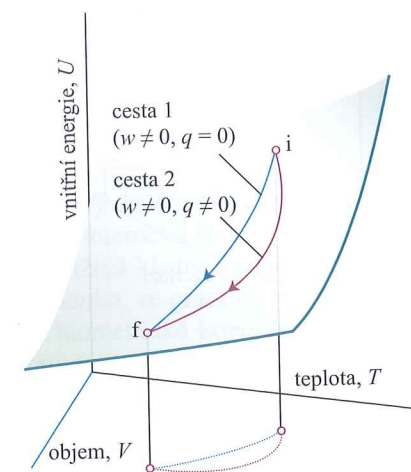
Jednou z cenných schopností termodynamiky je využití matematických vlastností totálních diferenciálů pro získání vztahu mezi různými fyzikálními veličinami. V některých případech tyto vztahy mohou mít velmi rozsáhlé důsledky, které nakonec vedou k neočekávaným závěrům. Tato schopnost termodynamiky má praktické důsledky spočívající v tom, že pro získání nějaké (např. neměřitelné) veličiny můžeme kombinovat různé jiné experimentálně stanovitelné veličiny.

2.3.1 Totální a neúplný diferenciál

Důležité pojmy:

Diferenciál vnitřní energie dU je totální (úplný); diferenciál práce dw a diferenciál tepla dq jsou neúplné.

Uvažujme systém, který prošel změnami znázorněnými na Obr. 2.21. Ve svém počátečním stavu i má systém vnitřní energii U_i . Během své expanze po adiabatické



Obr. 2.21: Vnitřní energie systému se mění se změnou teploty a objemu. V grafu jsou zobrazeny dvě cesty – adiabatická (1) a neadiabatická (2). U obou těchto cest je stejné ΔU , ale rozdílné hodnoty tepla q a práce w

(cesta 1) vykonal práci w a dostal se do konečného stavu f s vnitřní energií U_f . Všimněte si, že i ze slovního vyjádření vyplývá, že U je vlastnost stavu a w je vlastnost cesty. Uvažujme ještě další děj, který probíhá po cestě 2. Výchozí i konečný stav je shodný jako v předcházejícím případě cesty 1, ale tentokrát expanze neprobíhá adiabaticky. Protože U je stavová veličina, jsou její hodnoty ve výchozím a konečném stavu cesty 1 stejné jako při cestě 2, do systému však navíc vstupuje teplo q' a také konaná práce w' není stejná jako práce po cestě 1.

Jestliže systém prochází nějakou cestou (např. tím, že je zahříván), jeho vnitřní energie se mění z U_i na U_f a celková změna U je dána sumou (integrálem) všech infinitezimálních změn U podél dané cesty

$$\Delta U = \int_i^f dU \quad (2.37)$$

Hodnota ΔU závisí na počátečním i koncovém stavu systému, ale nezávisí na cestě, která je spojuje. Tato nezávislost integrálu na cestě se označuje slovy „ dU je totální diferenciál“. Obecně řečeno **totální diferenciál** (též úplný či exaktní diferenciál) je infinitezimální veličina, která po integraci poskytne výsledek nezávislý na cestě mezi počátečním a koncovým stavem.

Při zahřívání systému je energie dodaná jako teplo rovna také součtu všech příspěvků podél dané cesty.

$$q = \int_{i, \text{cesta}}^f dq \quad (2.38)$$

Všimněte si rozdílu mezi touto rovnicí a rovn. (2.37). V tomto případě se nepíše Δq , ale jen q , neboť teplo není stavová funkce a dodané teplo nemůže být vyjádřeno jako $q_f - q_i$.

Dále u integrálu musí být uvedena aktuální cesta, na které q závisí (např. při adiabatické cestě $q = 0$, zatímco při neadiabatické cestě $q \neq 0$). Tato závislost veličiny na cestě se vyjadřuje slovy „ dq je neúplný diferenciál“. Řečeno obecně **neúplný diferenciál** je infinitezimální veličina, která po integraci dává výsledek závislý na cestě mezi počátečním a koncovým stavem. Pro zdůraznění toho, že se jedná o neúplný diferenciál vyžadující integrační cestu, se dq někdy zapisuje jako $\dot{d}q$.

Práce, kterou systém vymění s okolím, také závisí na cestě mezi výchozím i konečným stavem a tudíž dw je (stejně jako dq) neúplný diferenciál, který se někdy zapisuje jako $\dot{d}w$.

Příklad 2.7: Výpočet práce, tepla a změny vnitřní energie

Uvažujme ideální plyn ve válcové nádobě uzavřené pístem. Ve výchozím stavu je teplota T a objem V_i , v konečném stavu T a V_f . Změna stavu může být provedena mnoha způsoby. Vybereme dvě nejjednodušší cesty: cesta 1 bude rovná expanze proti nulovému vnějšímu tlaku; cesta 2 bude vratná izotermická expanze. Pro oba tyto děje vypočítejte w , q a ΔU .

Postup: V termodynamice se obvykle hledá způsob, jak požadované veličiny vyjádřit pomocí jiných vlastností tak, aby se počítaly co nejjednodušším způsobem. V odst. 2.1.2.1 jsme ukázali, že vnitřní energie ideálního plynu závisí pouze na teplotě a nezávisí na objemu. Zároveň víme, že U je stavová veličina, takže i-li teplota systému s ideálním plynem na počátku i a na konci stejná, platí $\Delta U = 0$. Dále víme, že $\Delta U = q + w$. Z toho tedy vyplývá, že pro výpočet postačuje zjistit práci w pro příslušné cesty.

Řešení: Jelikož $\Delta U = q + w = 0$, pro obě cesty platí $q = -w$. Pro cestu 1, tj. pro rovnou expanzi, platí $w = 0$ (viz odst. 2.1.3.2), a tudíž také $q = 0$. Pro cestu 2, tj. pro vratnou izotermickou expanzi, platí vztah (2.10), neboli $w = -nRT \ln(V_f/V_i)$. Následně pak pro teplo vyplývá $q = nRT \ln(V_f/V_i)$.

Rovnice (2.36) se nazývá Kirchhoffův zákon. Pro běžně používané teplotní intervaly obvykle postačuje tepelné kapacity látek považovat za teplotně nezávislé. Víme ale, že tepelné kapacity jednotlivých látek na teplotě závisí. Jejich rozdíl, který vystupuje v rovn. (2.36b), však teplotní závislost nemá nějak výraznou. V případech, ve kterých se vyžaduje vyšší přesnost výpočtů, se teplotní závislost tepelných kapacit použije např. ve formě rovn. (2.25).

Příklad 2.6: Použití Kirchhoffova zákona

Standardní slučovací entalpie $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ při 298 K je $-241,82 \text{ kJ mol}^{-1}$. Izoobarické molární tepelné kapacity $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ a $\text{O}_2(\text{g})$ jsou 33,58, 28,82 a $29,36 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Odhadněte standardní slučovací entalpii $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ při 100°C . (Teplotní závislosti $C_{p,m}$ neuvažujte.)

Postup: Pro teplotně nezávislé $\Delta_r C_p^\circ$ je možné integrál v rovn. (2.36a) vyjádřit jako $\Delta_r C_p^\circ(T_2 - T_1)$, a tudíž

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ(T_2 - T_1)$$

pro výpočty $\Delta_r C_p^\circ$ je nutno správně zapsat a vyčíslit chemickou reakci.

Řešení: Reakce, která nás zajímá je $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Z její stechiometrie plyne

$$\Delta_r C_p^\circ = C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - [C_{p,m}^\circ(\text{H}_2, \text{g}) + \frac{1}{2} C_{p,m}^\circ(\text{O}_2, \text{g})] = -9,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Následně vyčíslíme hledanou reakční entalpii

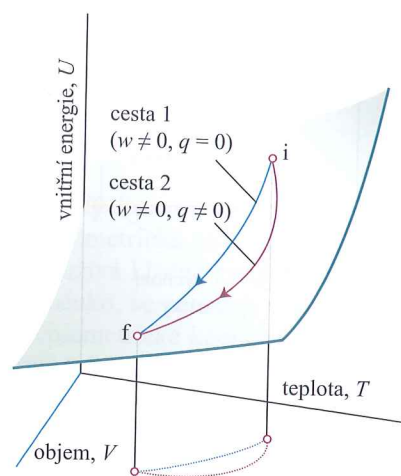
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(373 \text{ K}) &= -241 820 \text{ J mol}^{-1} + (-9,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(75 \text{ K}) = \\ &= -242 564 \text{ J mol}^{-1} = -242,6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Vyzkoušejte se sami 2.7: Odhadněte slučovací entalpii cyklohexanu $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$ při 400 K. Použijte data z **Tab. 2.6**. [-163 kJ mol⁻¹]

2.3 Stavové funkce a totální diferenciál

V odst. 2.1.2 bylo uvedeno, že hodnota stavové funkce (veličiny) závisí pouze na daném stavu systému a nezávisí na jeho historii (tzn. na cestě, kterou se do daného stavu dostal). Stavové funkce jsou vnitřní energie a entalpie. Veličiny, které na cestě systému mezi dvěma stavy závisí, jsou nestavové (procesové) veličiny. Mezi nestavové veličiny patří zejména teplo a práce. O systému nelze hovořit tak, že v daném stavu má určitou hodnotu tepla a práce. Tyto veličiny totiž závisí na cestě, kterou systém procházel z výchozího stavu.

Jednou z cenných schopností termodynamiky je využití matematických vlastností totálních diferenciálů pro získání vztahu mezi různými fyzikálními veličinami. V některých případech tyto vztahy mohou mít velmi rozsáhlé důsledky, které nakonec vedou k neočekávaným závěrům. Tato schopnost termodynamiky má praktické důsledky spočívající v tom, že pro získání nějaké (např. neměřitelné) veličiny můžeme kombinovat různé jiné experimentálně stanovitelné veličiny.



Obr. 2.21: Vnitřní energie systému se mění se změnou teploty a objemu. V grafu jsou zobrazeny dvě cesty – adiabatická (1) a neadiabatická (2). U obou těchto cest je stejný ΔU , ale rozdílné hodnoty tepla q a práce w

2.3.1 Totální a neúplný diferenciál

Důležité pojmy:

Diferenciál vnitřní energie dU je totální (úplný); diferenciál práce dw a diferenciál tepla dq jsou neúplné.

Uvažujme systém, který prošel změnami znázorněnými na **Obr. 2.21**. Ve svém počátečním stavu i má systém vnitřní energii U_i . Během své expanze po adiabatě

(cesta 1) vykonal práci w a dostal se do konečného stavu f s vnitřní energií U_f . Všimněte si, že i ze slovního vyjádření vyplývá, že U je vlastnost stavu a w je vlastnost cesty. Uvažujme ještě další děj, který probíhá po cestě 2. Výchozí i konečný stav je shodný jako v předcházejícím případě cesty 1, ale tentokrát expanze neprobíhá adiabaticky. Protože U je stavová veličina, jsou její hodnoty ve výchozím a konečném stavu cesty 1 stejné jako při cestě 2, do systému však navíc vstupuje teplo q' a také konaná práce w' není stejná jako práce po cestě 1.

Jestliže systém prochází nějakou cestou (např. tím, že je zahříván), jeho vnitřní energie se mění z U_i na U_f a celková změna U je dána sumou (integrálem) všech infinitezimálních změn U podél dané cesty

$$\Delta U = \int_i^f dU \quad (2.37)$$

Hodnota ΔU závisí na počátečním i konečném stavu systému, ale nezávisí na cestě, která je spojuje. Tato nezávislost integrálu na cestě se označuje slovy „ dU je totální diferenciál“. Obecně řečeno **totální diferenciál** (též úplný či exaktní diferenciál) je infinitezimální veličina, která po integraci poskytne výsledek nezávislý na cestě mezi počátečním a konečným stavem.

Při zahřívání systému je energie dodaná jako teplo rovna také součtu všech příspěvků podél dané cesty.

$$q = \int_{i, \text{cesta}}^f dq \quad (2.38)$$

Všimněte si rozdílu mezi touto rovnicí a rovn. (2.37). V tomto případě se nepíše Δq , ale jen q , neboť teplo není stavová funkce a dodané teplo nemůže být vyjádřeno jako $q_f - q_i$.

Dále u integrálu musí být uvedena aktuální cesta, na které q závisí (např. při adiabatické cestě $q = 0$, zatímco při neadiabatické cestě $q \neq 0$). Tato závislost veličiny na cestě se vyjadřuje slovy „ dq je neúplný diferenciál“. Řečeno obecně **neúplný diferenciál** je infinitezimální veličina, která po integraci dává výsledek závislý na cestě mezi počátečním a konečným stavem. Pro zdůraznění toho, že se jedná o neúplný diferenciál vyžadující integrační cestu, se dq někdy zapisuje jako $\dot{d}q$.

Práce, kterou systém vymění s okolím, také závisí na cestě mezi výchozím a konečným stavem a tudíž dw je (stejně jako dq) neúplný diferenciál, který se někdy zapisuje jako $\dot{d}w$.

Příklad 2.7: Výpočet práce, tepla a změny vnitřní energie

Uvažujme ideální plyn ve válcové nádobě uzavřené pístem. Ve výchozím stavu je teplota T a objem V_i , v konečném stavu T a V_f . Změna stavu může být provedena mnoha způsoby. Vybereme dvě nejjednodušší cesty: cesta 1 bude volná expanze proti nulovému vnějšímu tlaku; cesta 2 bude vratná izotermická expanze. Pro oba tyto děje vypočítejte w , q a ΔU .

Postup: V termodynamice se obvykle hledá způsob, jak požadované veličiny vyjádřit pomocí jiných vlastností tak, aby se počítaly co nejjednodušším způsobem. V odst. 2.1.2.1 jsme ukázali, že vnitřní energie ideálního plynu závisí pouze na teplotě a nezávisí na objemu. Zároveň víme, že U je stavová veličina, takže je-li teplota systému s ideálním plynem na počátku i a na konci stejná, platí $\Delta U = 0$. Dále víme, že $\Delta U = q + w$. Z toho tedy vyplývá, že pro výpočet postačuje zjistit práci w pro příslušné cesty.

Řešení: Jelikož $\Delta U = q + w = 0$, pro obě cesty platí $q = -w$. Pro cestu 1, tj. pro volnou expanzi, platí $w = 0$ (viz odst. 2.1.3.2), a tudíž také $q = 0$. Pro cestu 2, tj. pro vratnou izotermickou expanzi, platí vztah (2.10), neboli $w = -nRT \ln(V_f/V_i)$. Následně pak pro teplo vyplývá $q = nRT \ln(V_f/V_i)$.

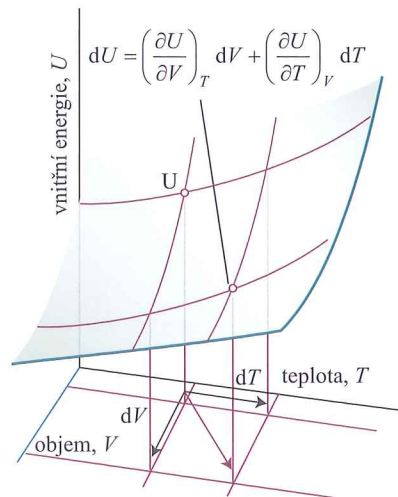
Vyzkoušejte se sami 2.8: Vypočítejte q , w , ΔU pro nevratnou izotermickou expanzi ideálního plynu proti konstantnímu nenulovému vnějšímu tlaku.

$$[q = p_{\text{ex}} \Delta V; w = -p_{\text{ex}} \Delta V; \Delta U = 0]$$

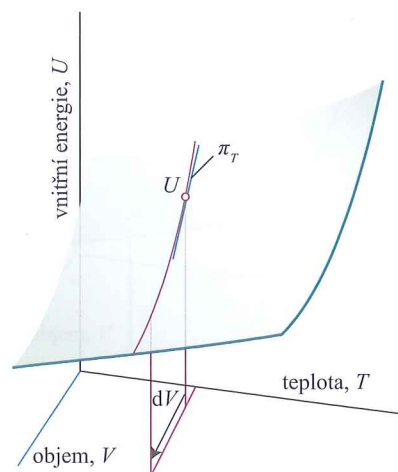
2.3.2 Změny vnitřní energie

Důležité pojmy:

- Změna vnitřní energie může být vyjádřena pomocí změn teploty a objemu.
- Vnitřní tlak lze určit ze závislosti vnitřní energie na objemu za konstantní teploty.
- Jouleův experiment prokázal, že vnitřní tlak ideálního plynu je nulový.
- Změna vnitřní energie s objemem a teplotou, kterou lze vyjádřit pomocí vnitřního tlaku a tepelné kapacity, vede k obecnému vztahu mezi tepelnými kapacitami.



Obr. 2.22: Celková změna U , která je označena dU , je způsobena změnou V a T . Zanedbají-li se infinitezimální změny druhého řádu, je celková změna U dána součtem dvou separátních příspěvků, které odpovídají změně T (za konstantního V) a změně V (za konstantní T).



Obr. 2.23: Vnitřní tlak π_T je směrnice tečny k závislosti U na V za konstantní T

Nyní se budeme věnovat některým důsledkům toho, že dU je totální diferenciál. Použijeme k tomu uzavřený systém s neměnným složením (tímto typem systému se budeme zabývat až do konce kapitoly). Vnitřní energie U může být považována za funkci V , T a p . Stavová rovnice ale stanovuje jednu z těchto veličin jako závislou na zbylých dvou. V důsledku toho vnitřní energie představuje funkci pouze dvou proměnných, a to T a V , nebo T a p , nebo V a p . Pro další diskusi je nejjvhodnější uvažovat U jako funkci T a V .

2.3.2.1 Obecné úvahy

Považujeme-li vnitřní energii za funkci V a T a dojde-li k infinitezimálním změnám těchto veličin, pak se vnitřní energie změní o

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{obecný vztah pro změnu } U \text{ v závislosti na } T \text{ a } V \quad (2.39)$$

Tento vztah můžeme interpretovat tak, že v uzavřeném systému s konstantním složením je infinitezimální změna vnitřní energie úměrná infinitezimálním změnám objemu a teploty, přičemž konstantami úměrnosti jsou příslušné parciální derivace (viz **Obr. 2.22**). V mnoha případech parciální derivace mají nějaký přímý fyzikální význam. Tento fakt je třeba mít stále na paměti, jinak se termodynamika stává obtížně pochopitelnou. V uvedeném případě jsme interpretaci $(\partial U/\partial T)_V$ již diskutovali – viz rovn. (2.15). Je to izochorická tepelná kapacita. Také druhá parciální derivace v rovn. (2.39), $(\partial U/\partial V)_T$, má v termodynamice velký význam. Je měřítkem toho, jak se mění vnitřní energie s objemem za konstantní teploty (viz **Obr. 2.23**). Tato parciální derivace má rozměr tlaku a má původ v interakcích molekul dané látky. Z tohoto důvodu ji budeme nazývat **vnitřní tlak** a označíme ho symbolem π_T .

$$\pi_T = (\partial U/\partial V)_T \quad \text{definice vnitřního tlaku} \quad (2.40)$$

Použijeme-li nyní označení C_V a π_T , můžeme rovn. (2.39) napsat jako

$$dU = \pi_T dV + C_V dT \quad (2.41)$$

2.3.2.2 Jouleův experiment

Jak jsme vysvětlili v **odst. 2.1.2.1**, jestliže mezi molekulami nejsou žádné interakce, tak vnitřní energie nezávisí na vzdálenosti mezi molekulami, tzn. nezávisí na objemu. Pro ideální plyn tudíž můžeme psát $\pi_T = 0$. Tvrzení, že $\pi_T = 0$ (tj. že vnitřní energie nezávisí na objemu) by mohlo být použito pro definici ideálního

plynu. Později také uvidíme, že z tohoto tvrzení vyplývá stavová rovnice $pV \propto T$. Jestliže však v systému převládají mezi částicemi přitažlivé síly, pak vnitřní energie se vzrůstajícím objemem stoupá ($dV > 0$, $dU > 0$), tzn. $\pi_T > 0$ (viz **Obr. 2.24**). Částice se pak přitahují menší silou.

James Joule se domníval, že by mohl měřit π_T tak, že bude sledovat změnu teploty plynu během jeho expanze do vakua. Pro experiment použil dvě navzájem propojené kovové nádoby ponořené do vodní lázně (viz **Obr. 2.25**). Jedna nádoba byla naplněna vzduchem o tlaku kolem 2 MPa a druhá byla evakuována. Joule se pokusil měřit změnu teploty vodní lázně poté, co otevřel kohout mezi nádobami a plyn expandoval do vakua. Žádnou změnu teploty však nezaznamenal.

Termodynamická interpretace jeho experimentu je následující: Při expanzi do vakua se nekoná žádná práce, tzn. $w = 0$. Jelikož se teplota lázně nezměnila, systém z ní tudíž neodebral žádné teplo, takže $q = 0$. Z toho následně plyne, že pro danou přesnost experimentu platí $\Delta U = 0$. Joule dospěl k názoru, že při izotermické expanzi se nemění vnitřní energie a tudíž že $\pi_T = 0$. Ve skutečnosti jeho experiment byl příliš hrubý na to, aby zaznamenal nepatrnou změnu teploty. Tepelná kapacita jeho aparatury byla příliš velká, a proto změna teploty byla neměřitelná jeho teploměrem. I přesto byl Jouleův experiment užitečný, neboť tím, že nezaznamenal malé odchylky reálného chování, vlastně odhalil chování ideálního plynu.

2.3.2.3 Změny vnitřní energie za konstantního tlaku.

Parciální derivace mají mnoho užitečných vlastností. Nejpoužívanější z nich jsou shrnuty v **Matematickém základu 2.2**. Šikovným zacházením s parciálními derivacemi je často možné přeměnit neměřitelné veličiny na veličiny měřitelné či lépe interpretovatelné.

Například předpokládejme, že chceme zjistit, jak se vnitřní energie mění s teplotou v případě, že místo objemu uvažujeme konstantní tlak. Jestliže obě strany rovn. (2.41) vydělíme diferenciálem dT a zavedeme podmínku $p = \text{konst.}$, dostaneme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \pi_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V$$

Parciální derivace na pravé straně rovnice vyjadřuje směrnici tečny k závislosti objemu na teplotě za konstantního tlaku. Tato veličina se běžně tabeluje jako **koeficient izobarické roztažnosti** α , který je definován vztahem

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{definice koeficientu izobarické roztažnosti} \quad (2.42)$$

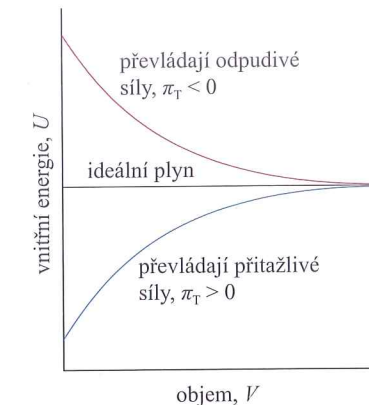
Z fyzikálního hlediska tento koeficient reprezentuje relativní změnu objemu látky, která je způsobena změnou teploty o 1 K. Velké hodnoty α znamenají, že odezva látky na změnu teploty je velká. V **Tab. 2.9** je pro názornost uveden koeficient α několika látek. Kromě něj je v tabulce uveden i koeficient **izotermické stlačitelnosti** κ_T , který je definován vztahem

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{definice koeficientu izotermické stlačitelnosti} \quad (2.43)$$

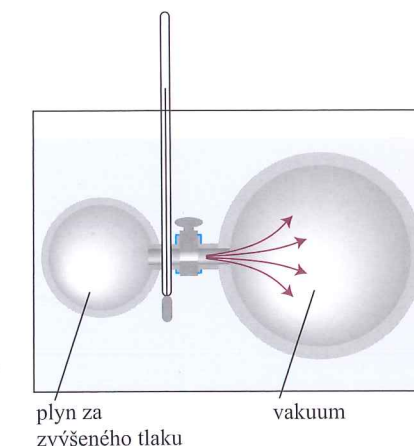
Analogicky k α tento koeficient vyjadřuje relativní změnu objemu způsobenou změnou tlaku za konstantní teploty. Záporné znaménko je v definici proto, aby koeficient měl kladnou hodnotu (zvýšení tlaku, tj. $dp > 0$, má totiž za následek pokles objemu, tj. $dV < 0$).

Příklad 2.8: Výpočet koeficientu izobarické roztažnosti

Odvoďte vztah pro koeficient izobarické roztažnosti ideálního plynu.



Obr. 2.24: Vnitřní energie ideálního plynu za konstantní teploty nezávisí na objemu. Jestliže v reálném plynu převažují přitažlivé síly, jeho vnitřní energie s objemem stoupá, neboť průměrná vzdálenost mezi molekulami se zvyšuje. Jestliže převládají odpudivé síly, vnitřní energie při expanzi klesá



Obr. 2.25: Schematický náčrt aparatury, kterou používal Joule při pokusu změřit změnu vnitřní energie při izotermické expanzi plynu. Teplo přijaté plynem je úměrné změně teploty vodní lázně

Tabulka 2.9: Koeficient izobarické roztažnosti α a izotermické stlačitelnosti κ_T při 298 K (další hodnoty jsou v **Tab. 2.9** v části **Data**)

Látka	$\alpha / (10^{-4} \text{ K}^{-1})$	$\kappa_T / (10^{-5} \text{ MPa}^{-1})$
benzen	12,4	90,9
diamant	0,030	0,185
olovo	0,861	2,18
voda	2,1	49,0