

Energie

Energetické změny při chemických a fyzikálních procesech

1 Joule \cong energie úderu lidského srdce

1 kalorie = 4.1868 J

1 eV (molekula) $^{-1}$ = 96.485 kJ mol $^{-1}$

$$W_{\text{mechan}} = F l = m a l$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$W_{\text{el}} = P t$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ W s} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

Termodynamika - Formy energie

Energetické přeměny při chemických a fyzikálních procesech, přenos energie mezi látkami, vzájemné přeměny různých druhů energie, pouze počáteční a konečný stav, nezávisí na mechanismu

Předpověď směru, samovolnosti a rozsahu reakcí

Nepočítá s časem, neurčí rychlost děje

Teplo

Chemická

Světlo

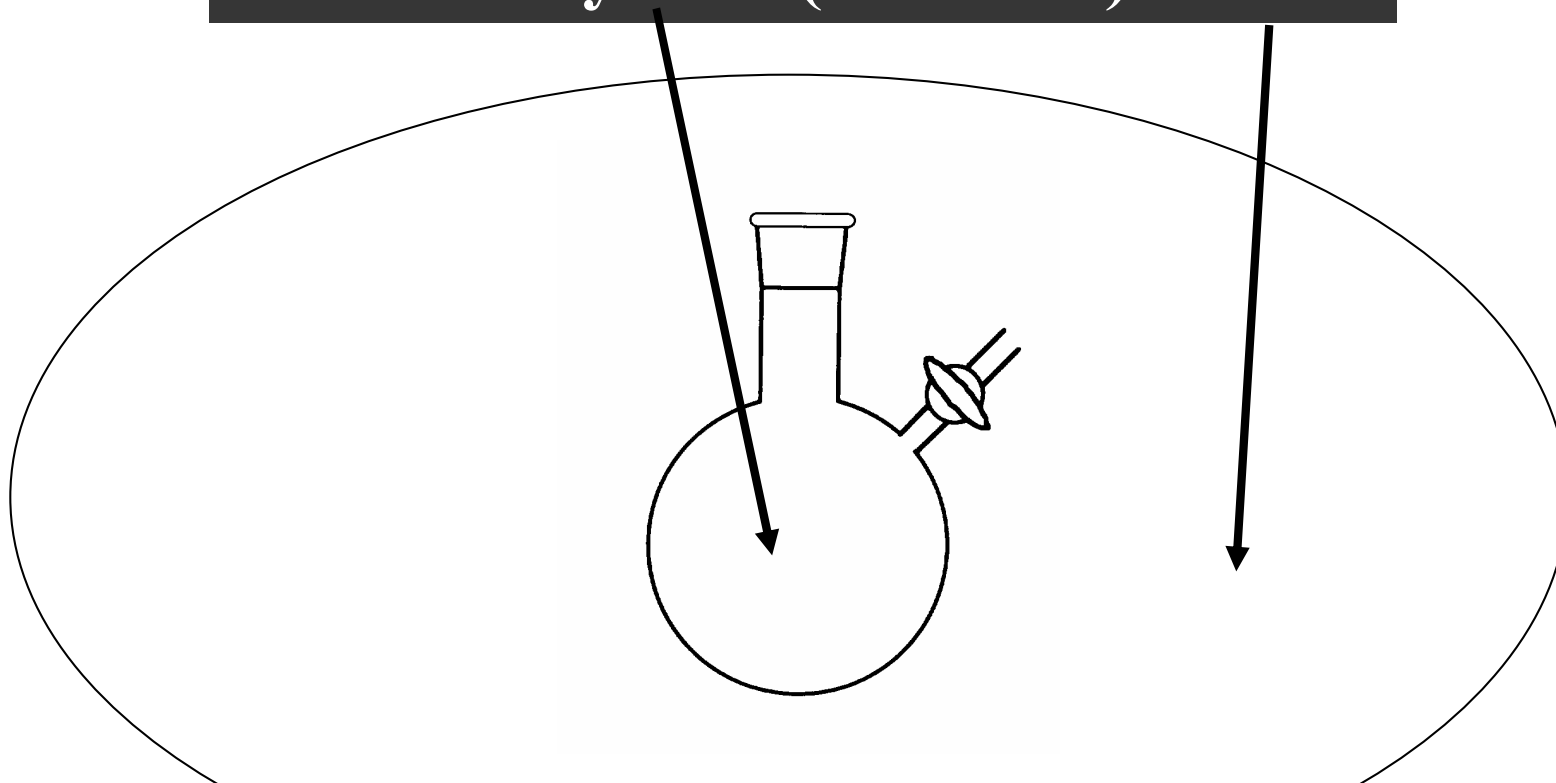
Mechanická

Elektrická - elektrolýza, galvanické články

Nukleární

Vesmír, systém, okolí

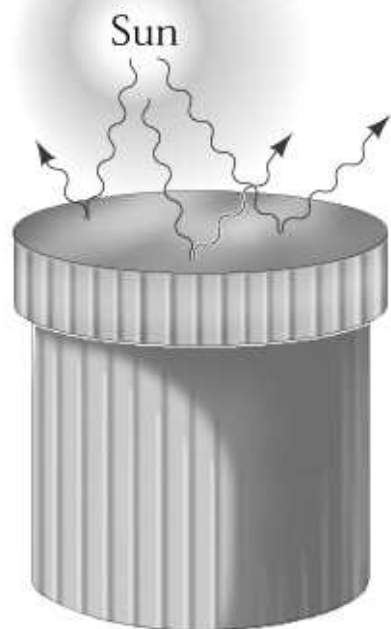
Vesmír = systém (soustava) + okolí



System = část vesmíru izolovaná od nekontrolovaných vlivů z vnějšku

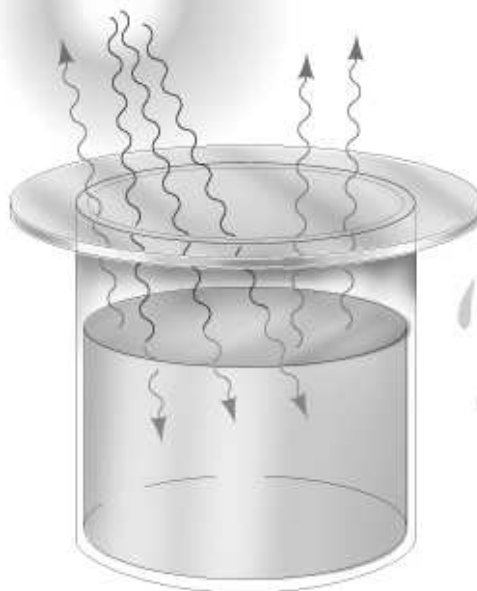
Izolovaný, uzavřený, otevřený systém

Izolovaný



A. Isolated system

Uzavřený



B. Closed system

Otevřený



C. Open system

Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

Vyměňuje se: Nic

Energie

Energie a hmota

Termodynamické děje

Izotermický konstantní teplota

Izobarický konstantní tlak

Izochorický konstantní objem

Adiabatický nevyměňuje se teplo

Diatermický vyměňuje se teplo

Popis systému

Extenzivní veličiny: závisí na příspěvcích od jednotlivých částí soustavy, jsou **aditivní**, hmotnost, el. náboj, látkové množství,

Intenzivní veličiny: nejsou **aditivní**, teplota, tlak, viskozita, koncentrace, hustota,

Stav systému je popsán intenzivními veličinami (T, p, c)

Stavová funkce : fyzikální charakteristika, jejíž hodnota závisí na stavu soustavy
U, H, S, G jsou funkcí T, p, c

Termodynamický děj

Termodynamický děj probíhá
od počátečního stavu do stavu konečného = rovnováhy
Za rovnováhy se nemění TD vlastnosti systému

Rovnováhy

- Tepelné
- Fázové
- Chemické

Děje

Reverzibilní - vratné - pomalé, stále blízko rovnováhy,
směr lze kdykoliv obrátit

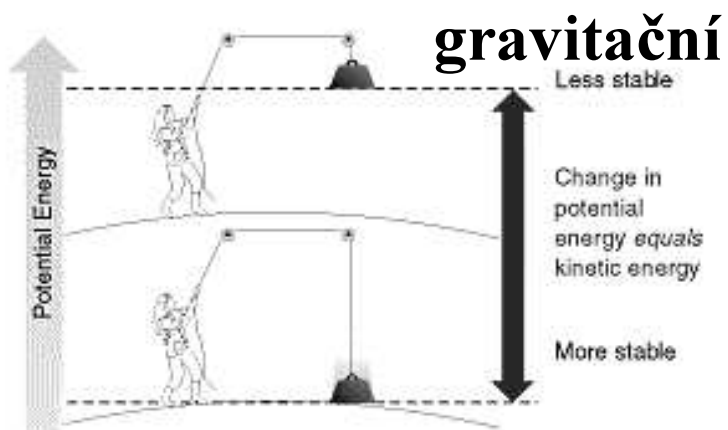
Ireverzibilní - nevratné - konečný čas, trvalé změny

Kinetická a potenciální energie

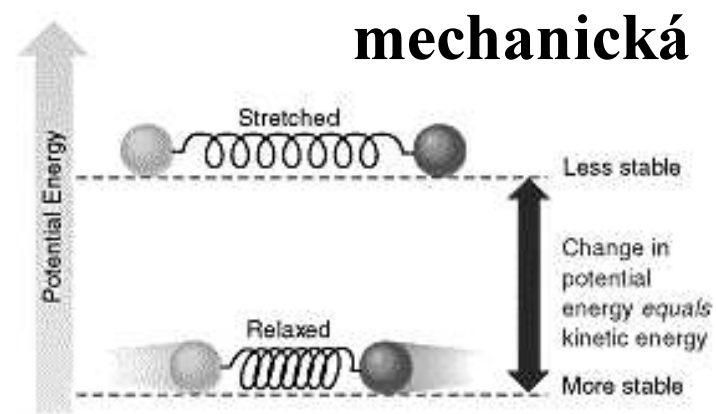
Kinetická energie E_k – pohybová, aktivní, koná práci,

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

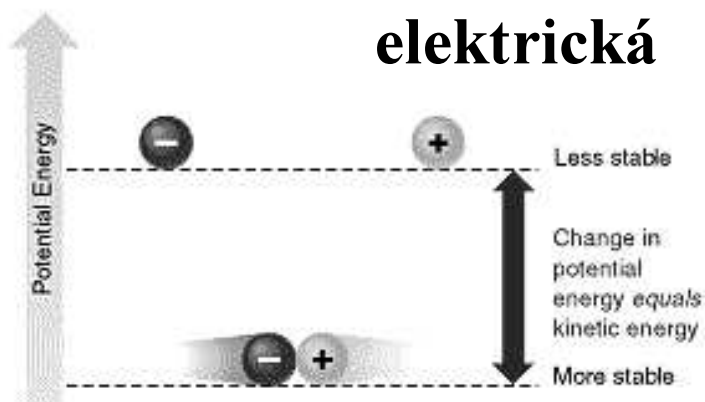
Potenciální energie – inaktivní, připravena konat práci, výsledek relativní pozice nebo struktury



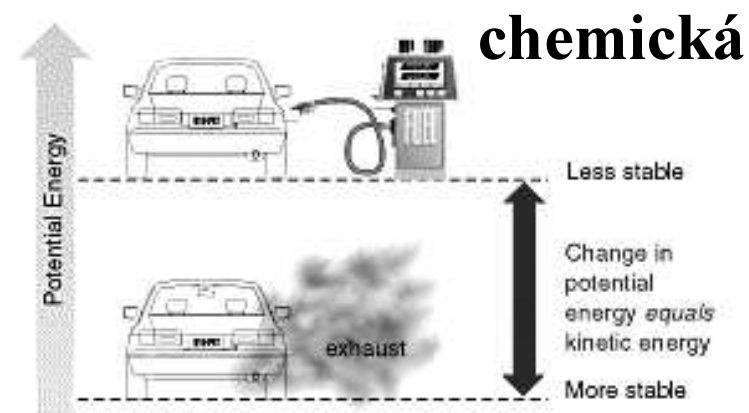
A A gravitational system. The E_p gained when a weight is lifted is converted to E_k as the weight falls.



B A system of two balls attached by a spring. The E_p gained when the spring is stretched is converted to E_k of the moving balls when it is released.



C A system of oppositely charged particles. The E_p gained when the charges are separated is converted to E_k as the attraction pulls them together.



D A system of fuel and exhaust. A fuel is higher in chemical E_p than the exhaust. As the fuel burns, some of its E_p is converted to E_k of the moving car.

Kinetická a potenciální energie

Kinetická

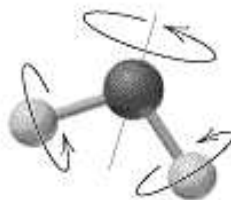
Translační

E_k (translation)
Energy due to motion of molecule through space



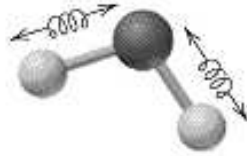
Rotační

E_k (rotation)
Energy due to motion of each atom around its center of mass



Vibrační

E_k (vibration)
Energy due to back-and-forth motion of each pair of atoms

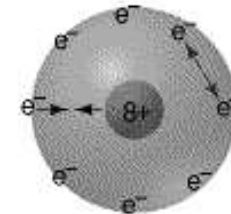


A Contributions to kinetic energy (E_k)

Potenciální

Elektronová
(e-j a e-e uvnitř atomu)

E_p (atom)
Energy due to attraction between nucleus and electrons; repulsion between electrons



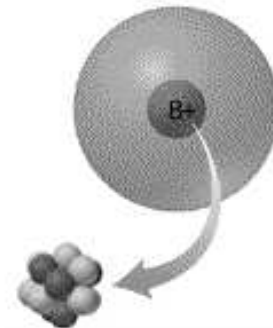
Vazebná
(valenční e v molekulách)

E_p (bond)
Energy due to attraction between nuclei and shared electrons



Jaderná

E_p (nuclei)
Energy due to attraction between particles in nucleus



B Contributions to potential energy (E_p)

Kinetická a potenciální energie

Viriální Theorem

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = -\frac{1}{2} \langle E_{\text{potenc}} \rangle$$

$\langle E_{\text{kin}} \rangle$ časový průměr celkové kinetické energie

$$E_{\text{kin}} = m v^2 / 2$$

$\langle E_{\text{potenc}} \rangle$ časový průměr celkové potenciální energie

System dvou rotujících částic, lehká (m) a těžká (M)

Potenciální energie: $E_{\text{potenc}} = -g m M / R$

g = gravitační konstanta, R = vzdálenost

$$F_{\text{grav}} = -g m M / R^2$$

$$F_{\text{odstř}} = m v^2 / R$$

Rovnováha $F_{\text{grav}} = -F_{\text{odstř}}$ $m v^2 / R = g m M / R^2$

$$E_{\text{kin}} = m v^2 / 2 = g m M / 2 R$$

Kinetická energie těžké částice je nulová

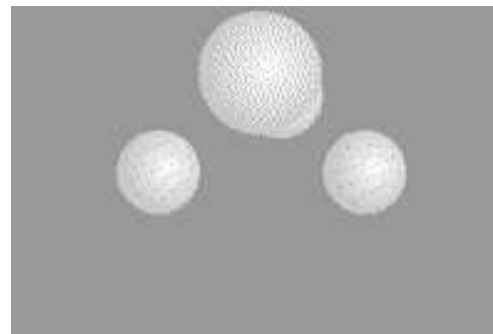
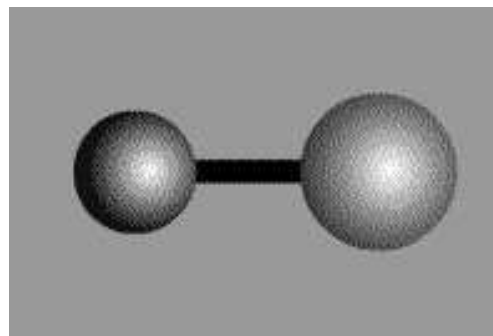
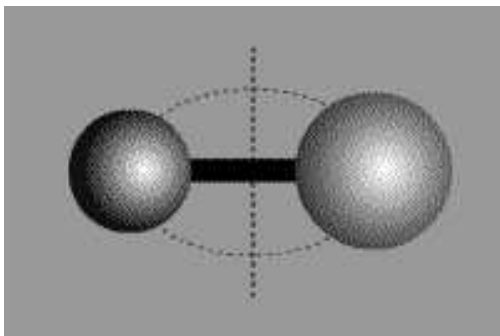
$$E_{\text{kin}} = - E_{\text{potenc}} / 2$$

Energie

Celková energie molekuly

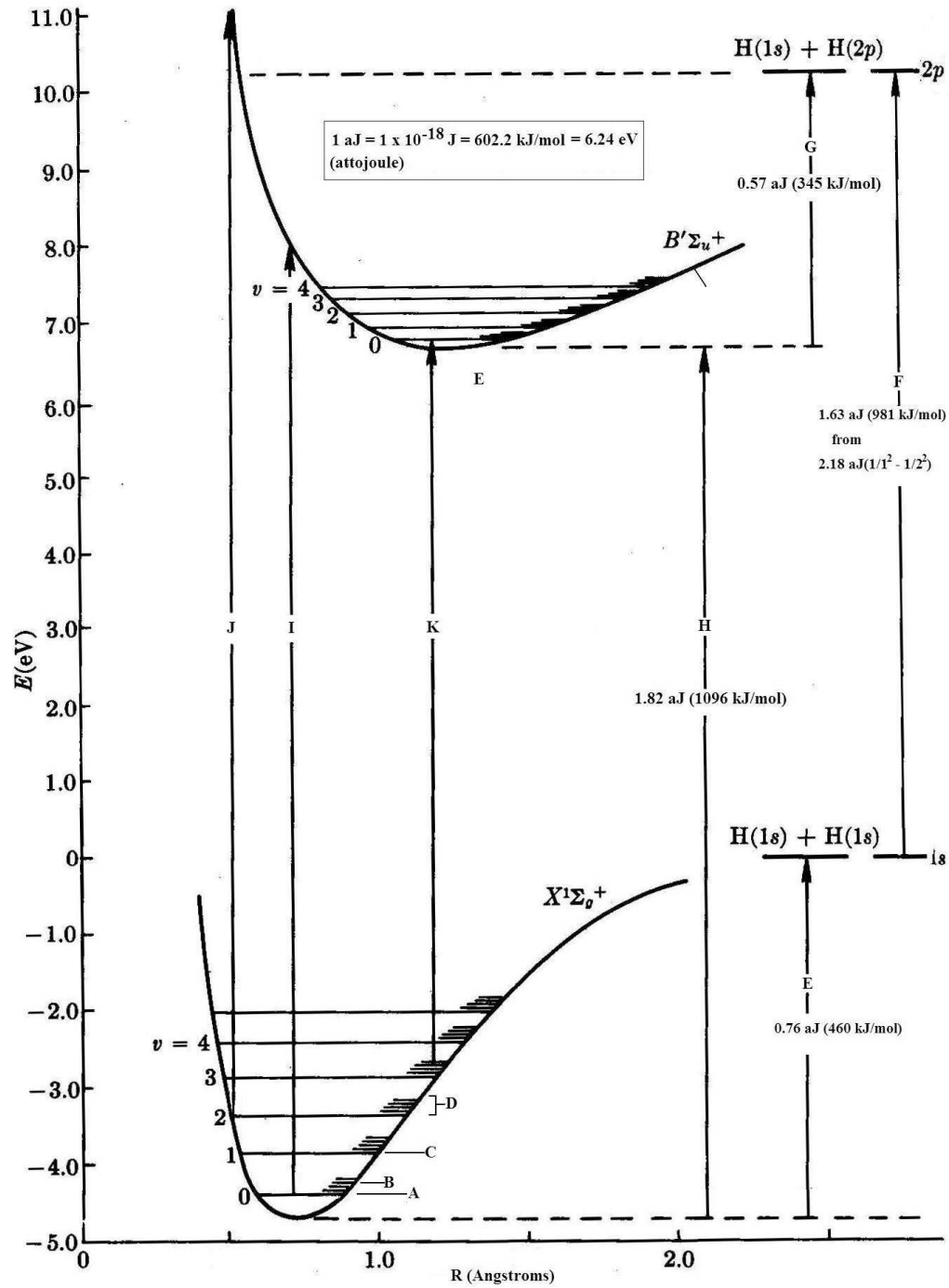
Jednotlivé složky E_{celk} jsou nezávislé

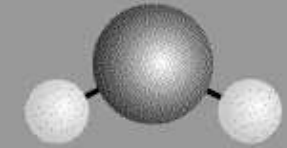
$E_{\text{celk}} = \text{translační} + \text{rotační} + \text{vibrační} + \text{elektronová}$



Energie

E(elektronová)	100 kJ mol ⁻¹	UV a viditelná
E(vibrační)	1.5 – 50 kJ mol ⁻¹	Infračervěná
E(rotační)	0.1 – 1.5 kJ mol ⁻¹	Mikrovlnná a daleká IČ





Energetické stavy – vibrační hladiny

Kvantování vibrační energie

$$E(\text{vibrační}) = h\nu_0 (v + \frac{1}{2})$$

v = vibrační kvantové číslo

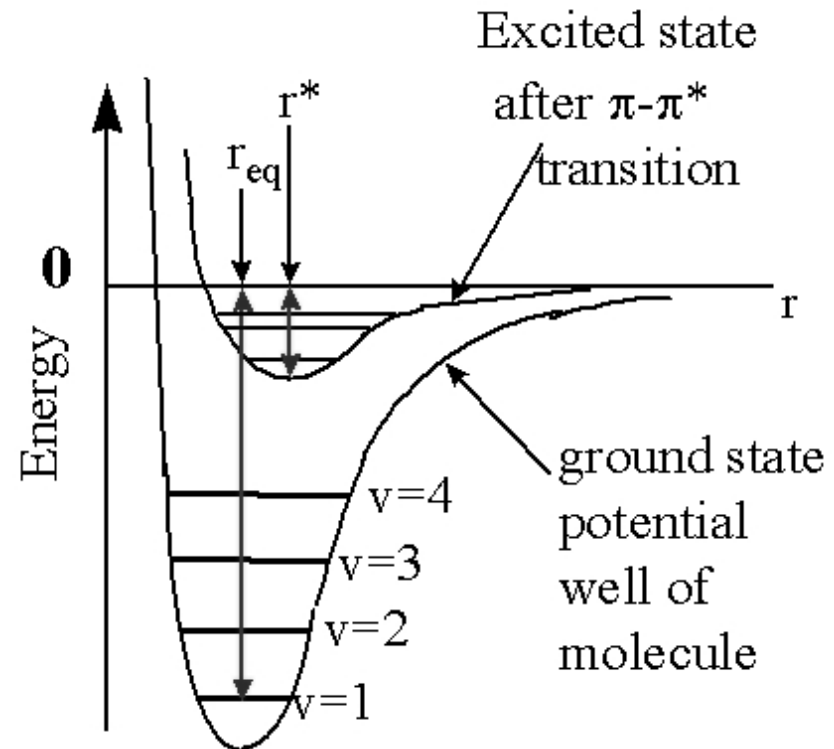
Výběrové pravidlo $\Delta v = \pm 1$

Energie nulového bodu:

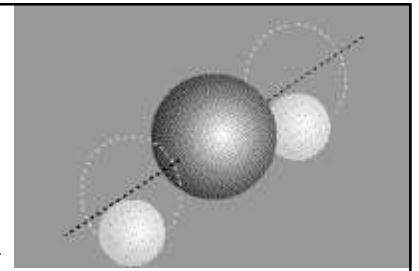
$$\text{Pro } v = 0 \quad E(\text{vibrační}) = \frac{1}{2} h\nu_0$$

$$\text{H}_2 \quad E(\text{disoc}) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(v = 0) = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Za normální teploty jsou molekuly v základním vibračním stavu $v = 0$, nemají dost energie na populaci vyšších hladin



Energetické stavy – rotační hladiny

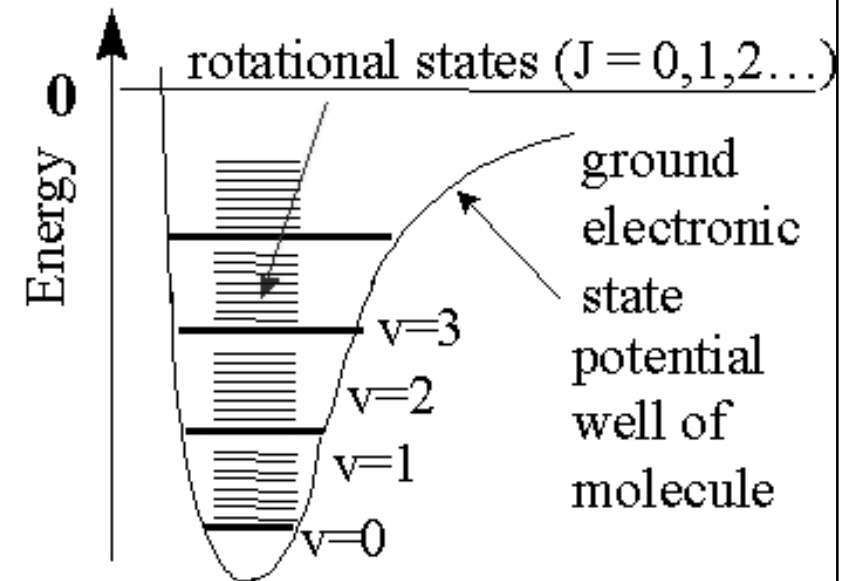
Kvantování rotační energie

$$E(\text{rotační}) = (\hbar^2/2I) J(J + 1)$$

J = rotační kvantové číslo

I = moment setrvačnosti (μr^2)

Výběrové pravidlo $\Delta J = \pm 1$



Za normální teploty jsou molekuly v mnoha excitovaných rotačních stavech, rotační energie srovnatelná s tepelnou energií pohybu molekul

Vnitřní energie, U

U je stavová funkce – závisí na T, p, ... a mění se s jejich změnou

U = součet translační, rotační, vibrační, kmitů mřížky, vazebné energie,.....

Hodnotu U nelze změřit ani vypočítat

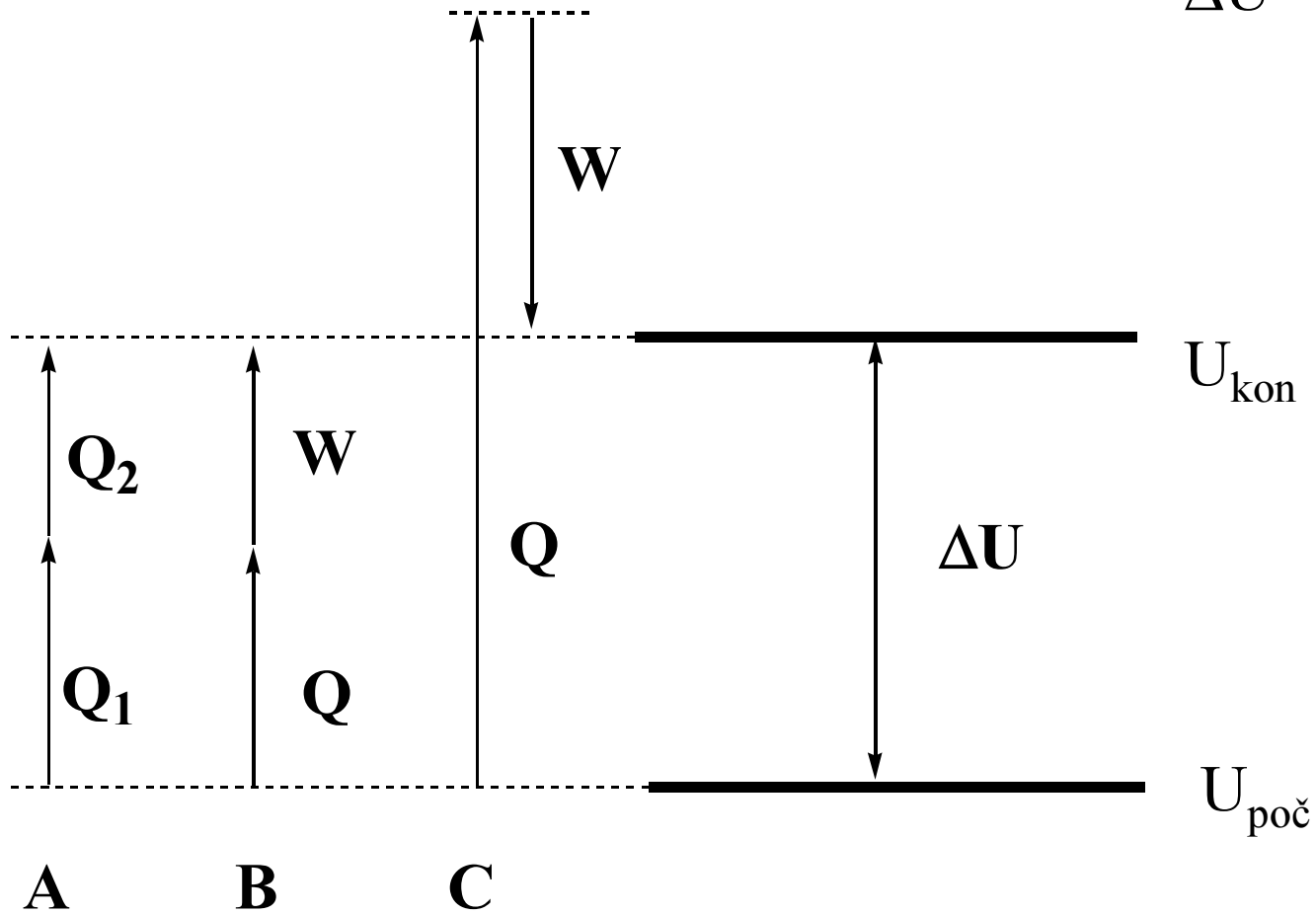
Změny U lze měřit při výměně tepla Q, práce W, elektrické energie E_{el}

$$\Delta U = U_{kon} - U_{poč}$$

Nezávisí na cestě a způsobu změny U, ale jen na počátečním a konečném stavu

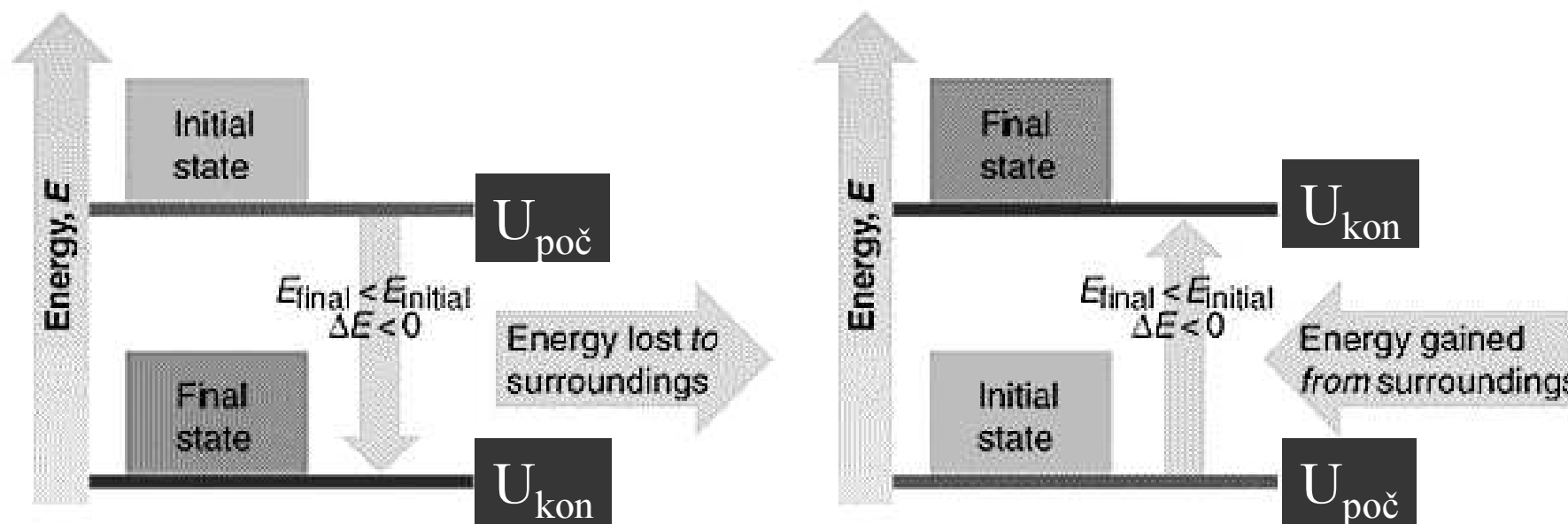
Změny U

$$\Delta U = U_{\text{kon}} - U_{\text{poč}}$$



Změny A, B, C způsobí stejnou ΔU

Výměna energie (tepla Q, práce W,...)



$$\Delta U = U_{\text{kon}} - U_{\text{poč}} < 0$$

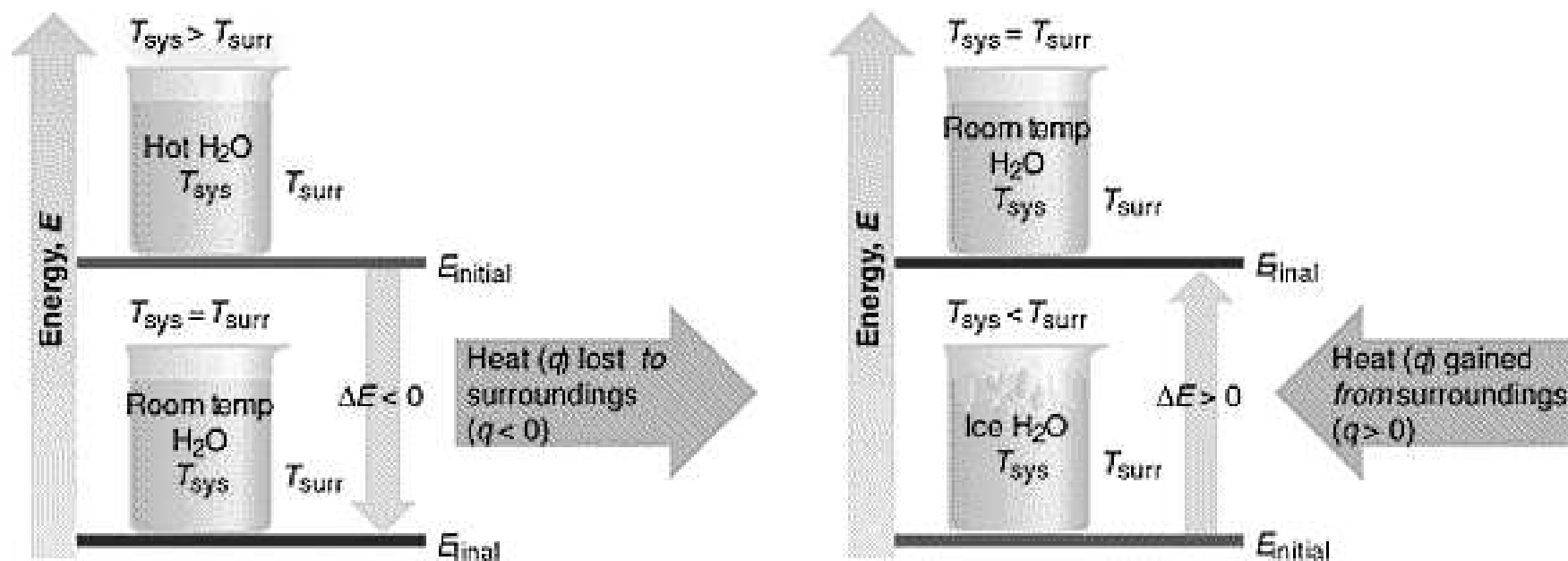
Energie uvolněna do okolí

$$\Delta U = U_{\text{kon}} - U_{\text{poč}} > 0$$

Energie přijata z okolí

Výměna tepla Q

Teplo, Q není stavová veličina

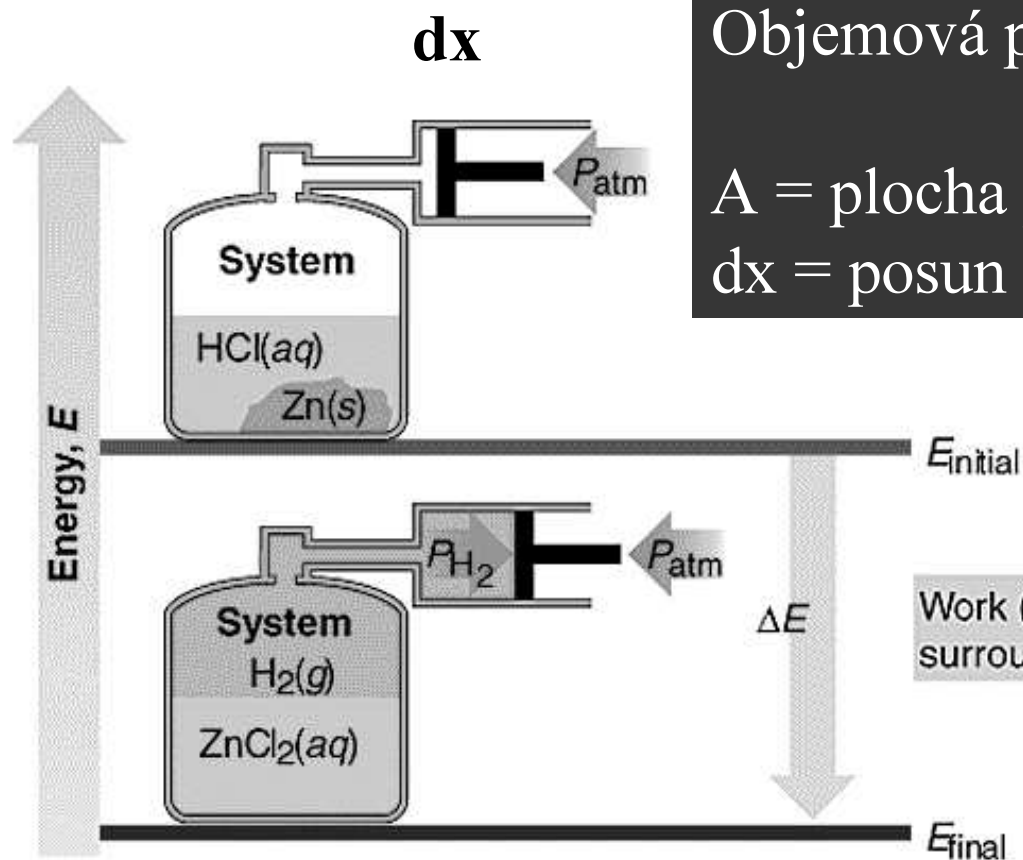


Vydané teplo $-Q$ ($Q < 0$)

Přijaté teplo $+Q$ ($Q > 0$)

Vzhledem k systému

Objemová práce, W



Síla na píst $F = p A$

Objemová práce $W = F dx = p A dx = p dV$

A = plocha pístu

dx = posun pístu

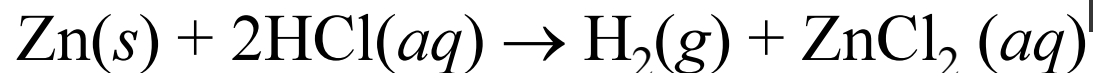
Práce vykonaná $-W$ ($W < 0$)

Expanze plynu $dV > 0$

Work (w) done on
surroundings ($w < 0$)

Práce přijatá $+W$ ($W > 0$)

Stlačení plynu $dV < 0$



Kalorimetrie

Měření tepla pomocí změny teploty

$$Q = C \Delta T$$

$$C = \text{tepelná kapacita} \quad \Delta T = Q / C$$

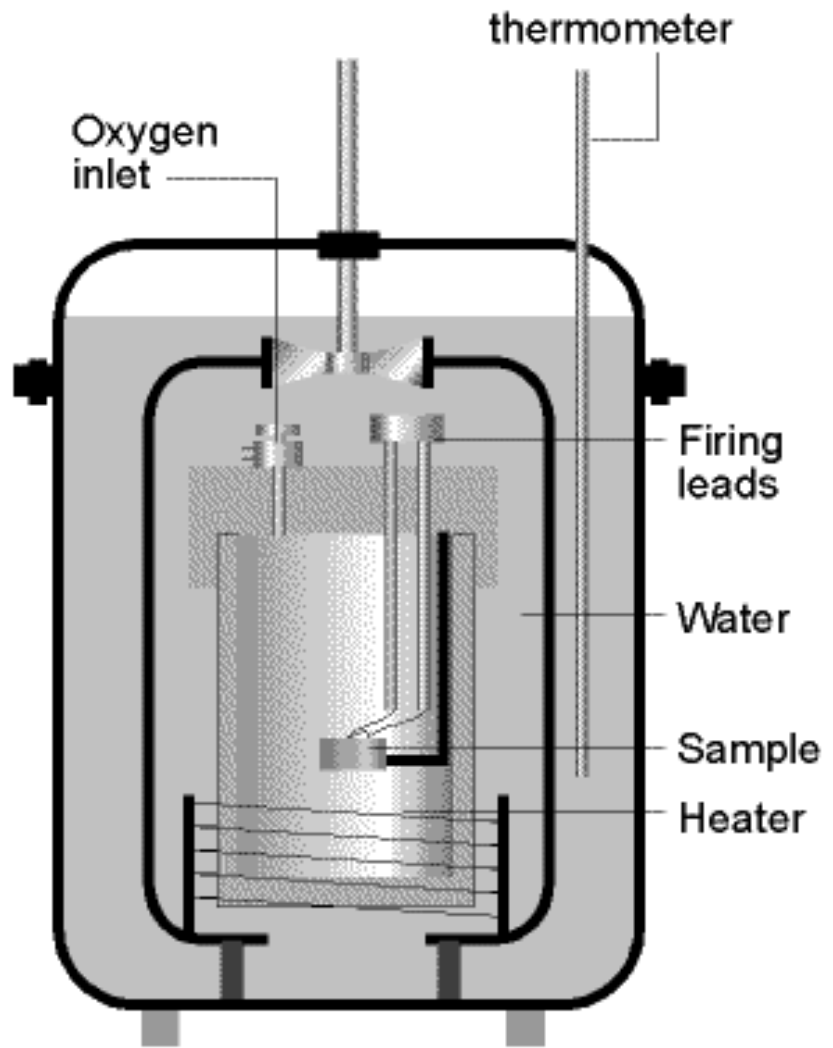
$$Q = m c_s \Delta T$$

c_s = specifické teplo = množství tepla potřebné k ohřátí 1 g látky o 1 °C bez fázové přeměny [J deg⁻¹ g⁻¹]

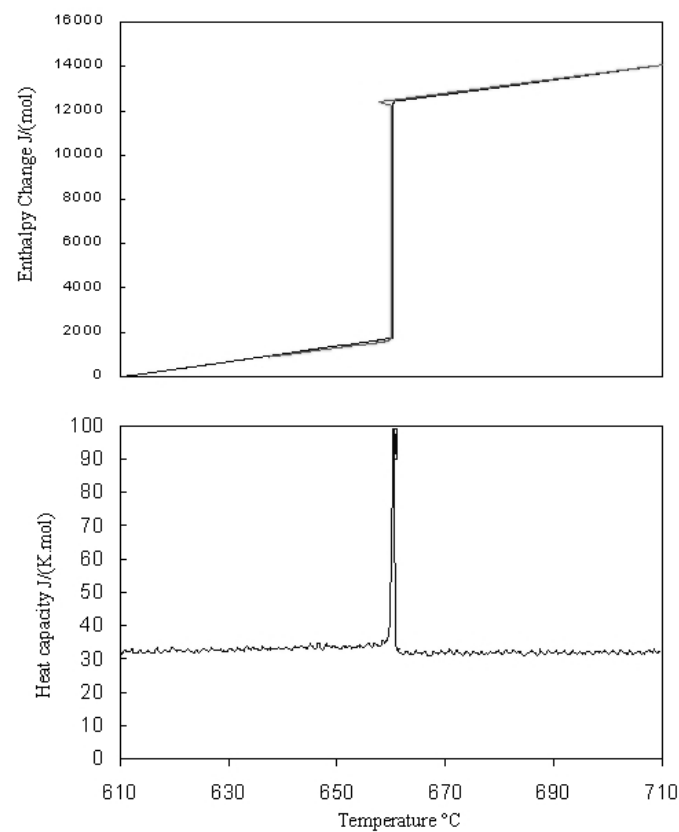
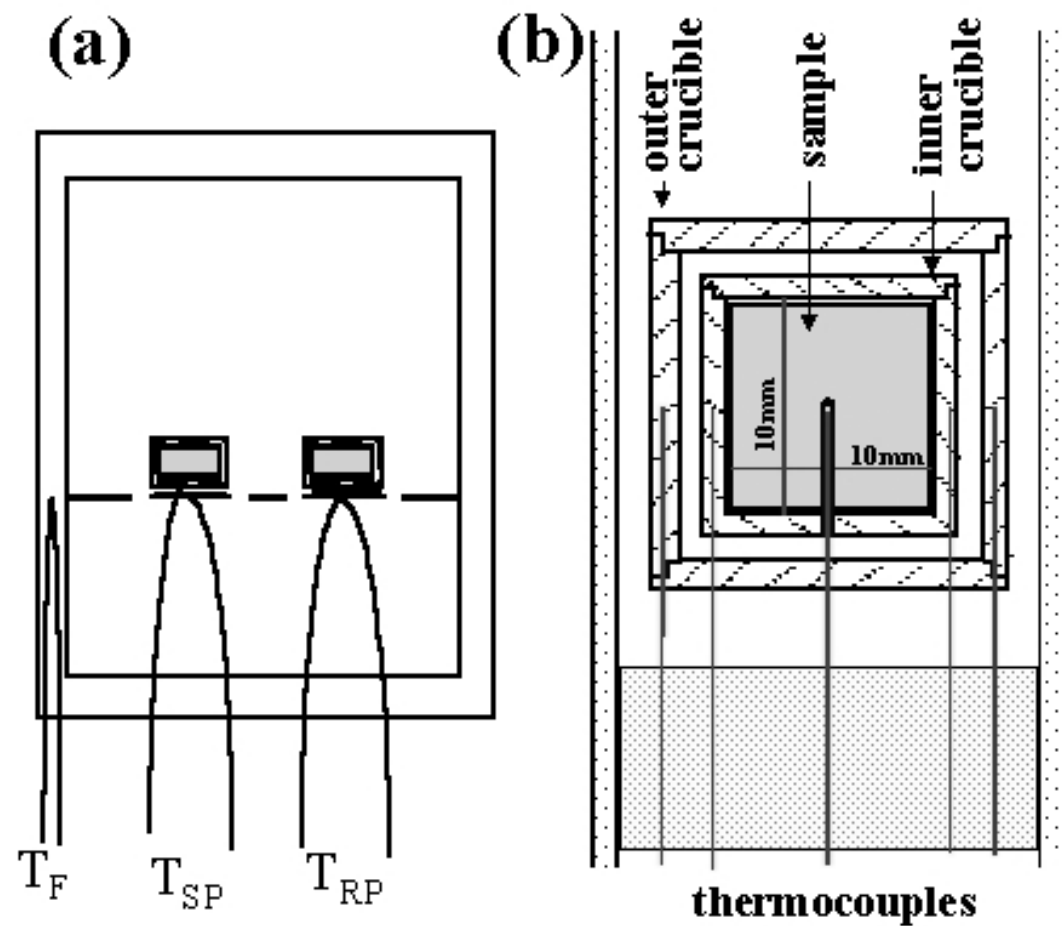
c_M = specifické molární teplo [J deg⁻¹ mol⁻¹]

$$c_M = M c_s$$

Kalorimetr



DSC Diferenční skenovací kalorimetrie



Dulong-Petitovo pravidlo

Pro prvky s $A > 35$ specifické molární teplo c_M je přibližně konstatní

$$c_M = 26 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Použito v první polovině 19. století k hrubému odhadu atomových hmotností prvků:

$$\text{Bi} \quad c_s = 0.123 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

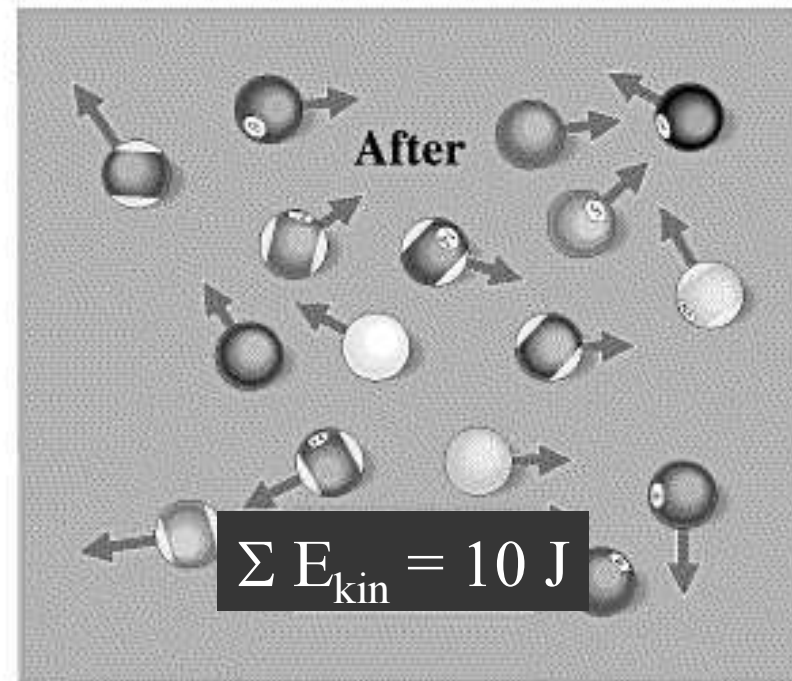
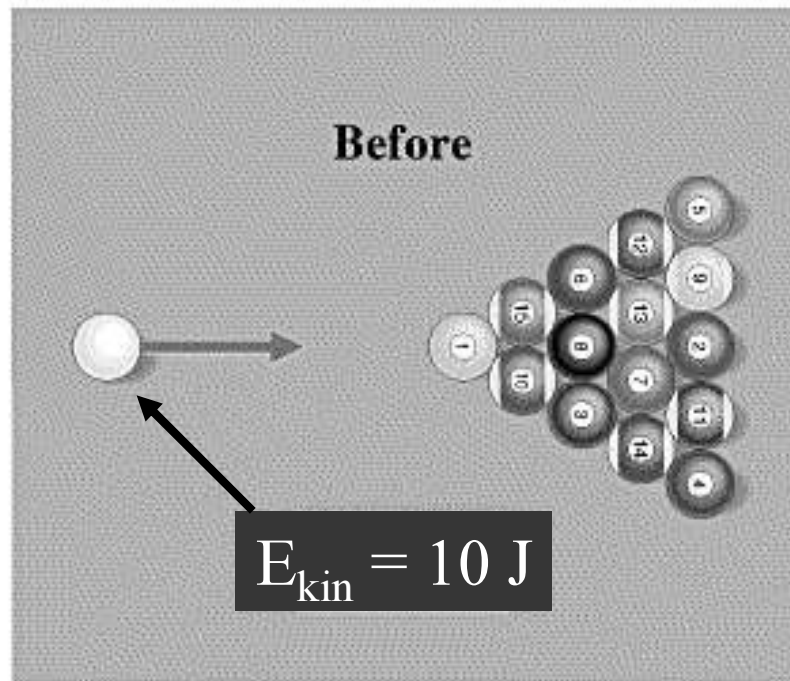
První věta (zákon) TD

Zákon zachování energie

Energie se nevytváří ani nemizí

Celková energie vesmíru je konstantní

Jeden druh energie se přeměňuje na jiný



První věta (zákon) TD

$$\Delta U = Q + W$$

změna vnitřní energie soustavy ΔU se rovná součtu vyměněného tepla Q a práce W

Ekvivalence práce a tepla

Práce vykonaná $-W$ ($W < 0$)
Expanze plynu $dV > 0$

Práce přijatá $+W$ ($W > 0$)
Stlačení plynu $dV < 0$

Vydané teplo $-Q$ ($Q < 0$)

Přijaté teplo $+Q$ ($Q > 0$)

Reakční teplo, Q_V

Konstantní objem $V = \text{konst.}$

$$\Delta V = 0 \quad \text{pak i} \quad p \Delta V = 0 \quad W = 0$$

$$\Delta U = Q_V$$

Reakční teplo při konstantním objemu je rovno ΔU

tj. např. dodané reakční teplo se využije na zvýšení vnitřní energie soustavy

Reakční teplo, Q_p

Konstantní tlak $p = \text{konst.}$ Běžná situace v chemii.

$\Delta U = Q_p - p \Delta V$ vykonaná objemová práce

$$U_2 - U_1 = Q_p - p (V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + p V_2) - (U_1 + p V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Enthalpie $H = U + p V$ je stavová funkce, není to teplo

Při dodání Q_p se teplo přemění částečně na U a částečně na W

Enthalpie

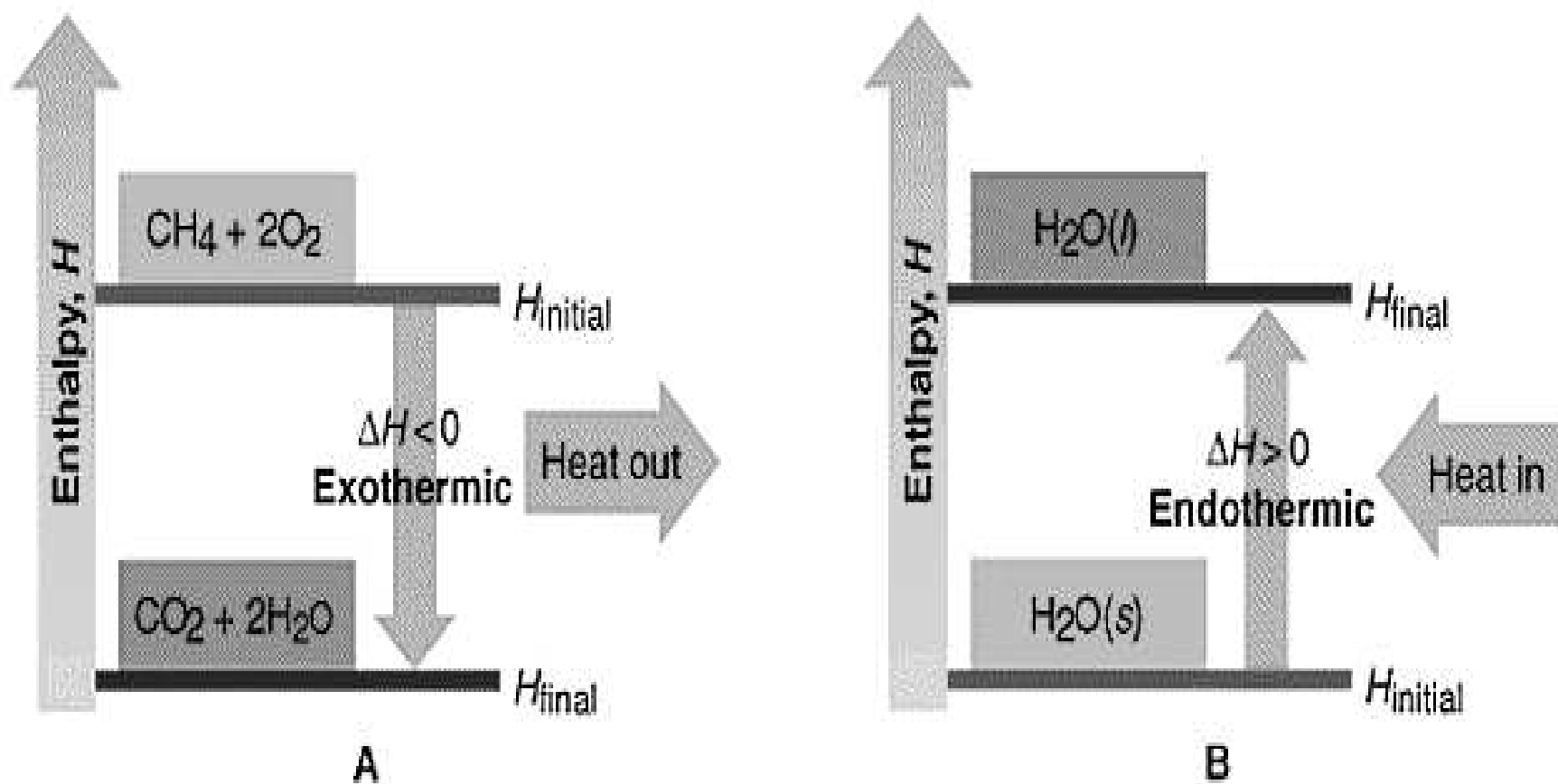
$\Delta H < 0$ soustava odevzdává teplo do okolí, energetický obsah soustavy se zmenšuje

Exotermní děj

$\Delta H > 0$ soustava přijímá teplo od okolí, energetický obsah soustavy se zvětšuje

Endotermní děj

Exotermní a endotermní děje



Standardní stav

Hodnoty stavových veličin U , H , G , S závisí na T , p , c

Standardní stav = definované podmínky pro srovnání

Dohodou stanovené, definují se pro g, l, roztoky

$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$p = 100000 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \text{ (dříve } 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa)}$$

$$c_M = 1 \text{ M}$$

Značí se horním indexem nula H^0

Pozor: Standardní stav není stejný jako standardní podmínky (STP) pro plyny $p = 101.325 \text{ kPa}$ $T = 273.15 \text{ K}_{33}$

Enthalpie prvků

Enthalpie prvků H není známa (stejně jako sloučenin)

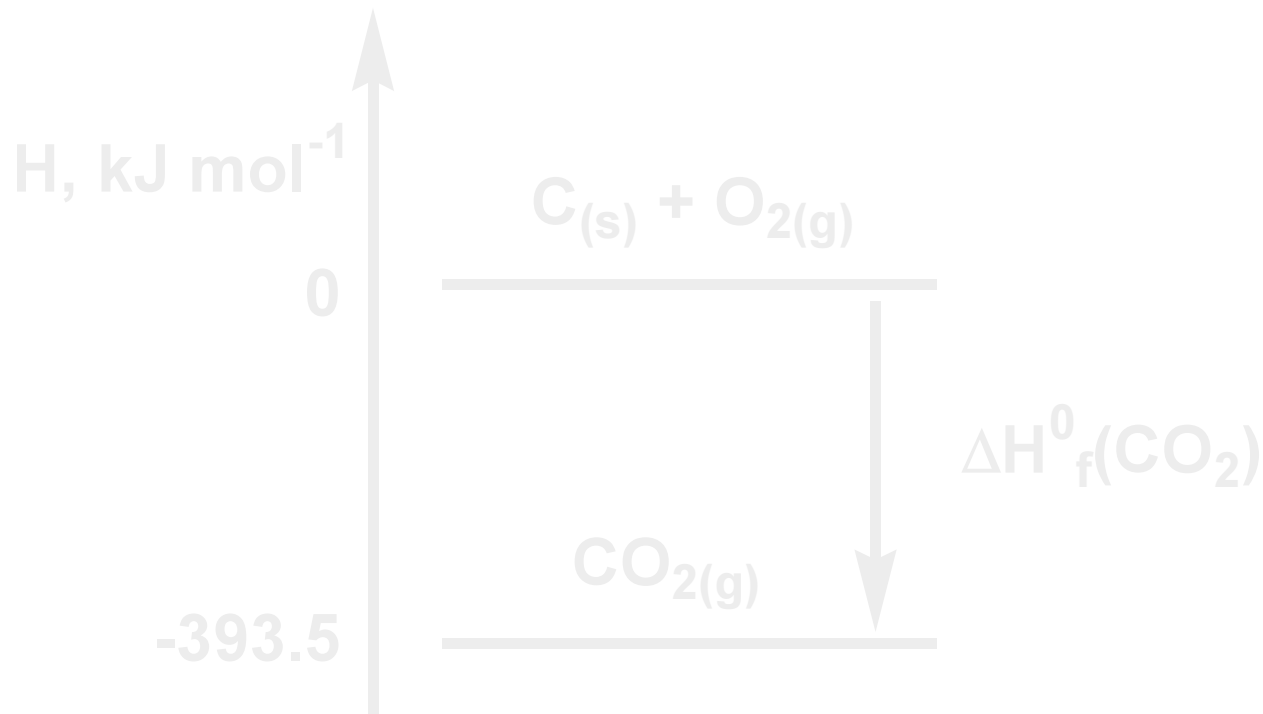
Pro prvky bylo dohodnuto:

$H^\circ = 0$ při standardním stavu a ve skupenství v němž se prvek vyskytuje ve standardním stavu

Slučovací enthalpie, $\Delta H^0_{\text{sluč}}$

$\Delta H^0_{\text{sluč}}$ ($= \Delta H^0_f$) pro reakci při níž **vzniká 1 mol** látky z prvků ve standardních stavech ($H^0 = 0$) při standardních podmínkách p , T

Tabelované hodnoty pro sloučeniny $\Delta H^0_{\text{sluč}}$ [kJ mol^{-1}]



Reakční enthalpie, ΔH^0_r

ΔH^0_r udává o kolik se produkty reakce liší od výchozích látek

Lze vypočítat:

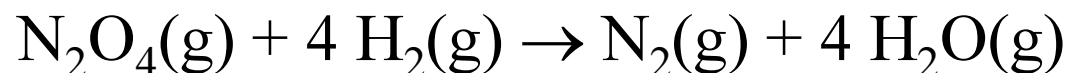
1) ze slučovací enthalpie pro reakci

Reaktanty \rightarrow Produkty

$$\Delta H^0_r = \sum n_{\text{prod}} \Delta H^0_f (\text{Produkty}) - \sum n_{\text{vých}} \Delta H^0_f (\text{Reaktanty})$$

n = stechiometrické koeficienty !!!!

Reakční enthalpie, ΔH^0_r ze slučovacích enthalpií



$\Delta H^0_{\text{sluč}}$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9.66 kJ mol^{-1}
	$\text{H}_2(\text{g})$	0 kJ mol^{-1}
	$\text{N}_2(\text{g})$	0 kJ mol^{-1}
	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$-241.82 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta H_r = [1\text{mol}(\Delta H(\text{N}_2)) + 4\text{mol}(\Delta H(\text{H}_2\text{O}))] - [1\text{mol}(\Delta H(\text{N}_2\text{O}_4)) + 4\text{mol}(\Delta H(\text{H}_2))]$$

$$\Delta H_r = [1\text{mol}(0 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4\text{mol}(-241.82 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1\text{mol}(9.66 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4\text{mol}(0 \text{ kJ mol}^{-1})]$$

$$= -976 \text{ kJ}$$

Reakční enthalpie, ΔH^0_r

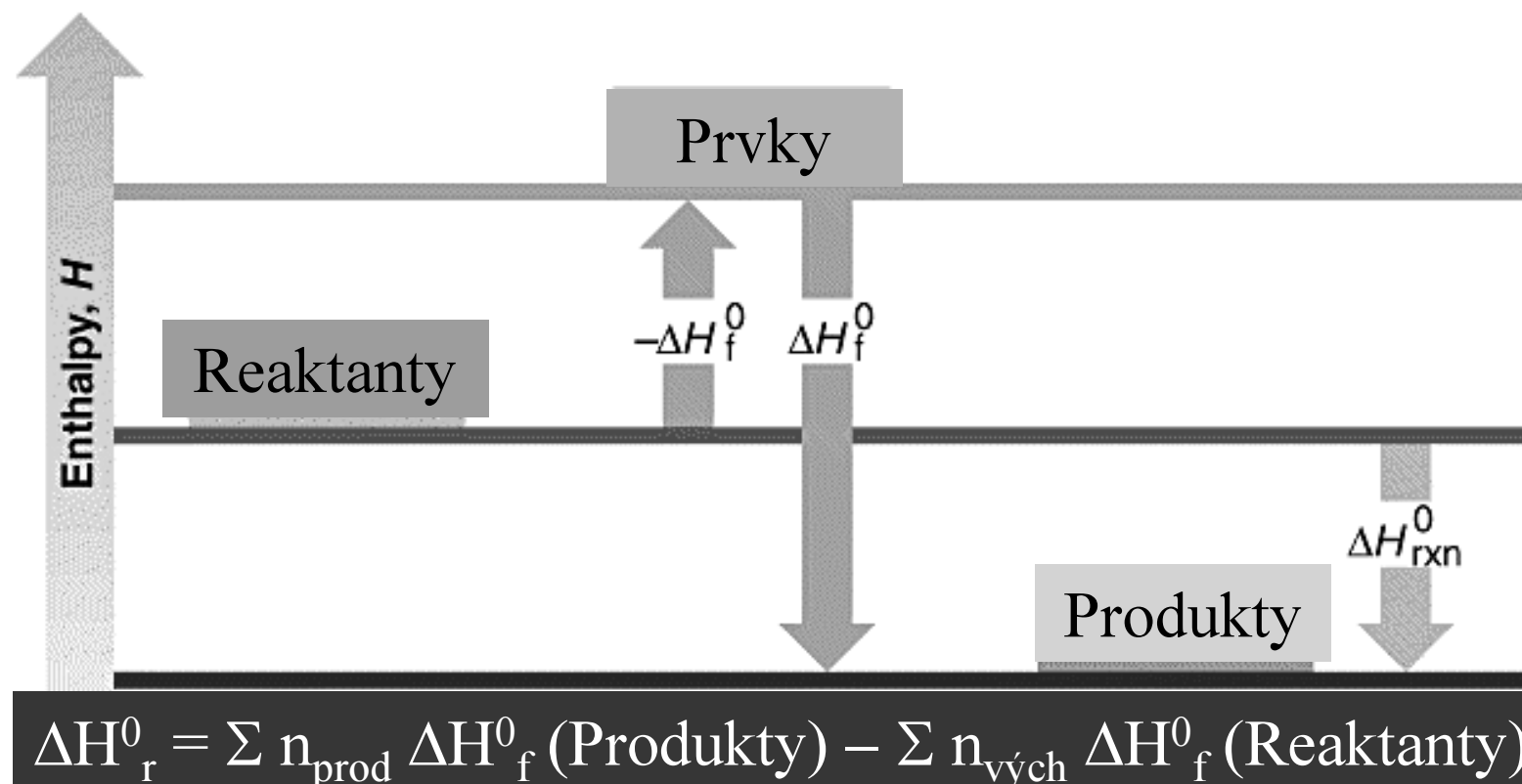


KOH(s)	-424.7 kJ mol ⁻¹
CO ₂ (g)	-393.5 kJ mol ⁻¹
K ₂ CO ₃ (s)	-1150.18 kJ mol ⁻¹
H ₂ O(g)	-241.82 kJ mol ⁻¹

$$\Delta H = [1\text{mol}(\Delta H(\text{K}_2\text{CO}_3)) + 1\text{mol}(\Delta H(\text{H}_2\text{O}))] - [2\text{mol}(\Delta H(\text{KOH})) + 1\text{mol}(\Delta H(\text{CO}_2))]$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= [1\text{mol}(-1150.18 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1\text{mol}(-241.82 \text{ kJ mol}^{-1})] - \\ &\quad [2\text{mol}(-424.7 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1\text{mol}(-393.5 \text{ kJ mol}^{-1})] \\ &= -149.1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

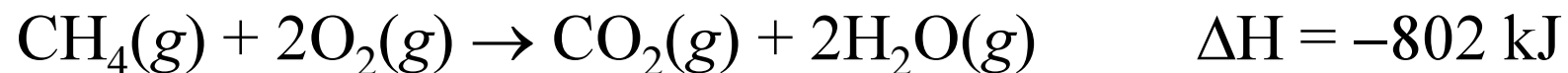
Reakční enthalpie, ΔH^0_r



Reakční enthalpie, ΔH^0_r

Enthalpie je extenzivní veličina

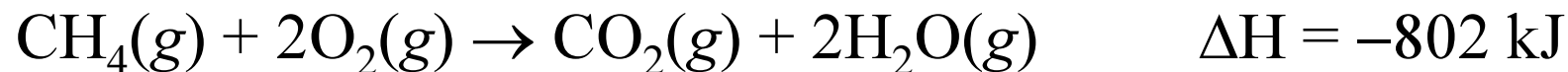
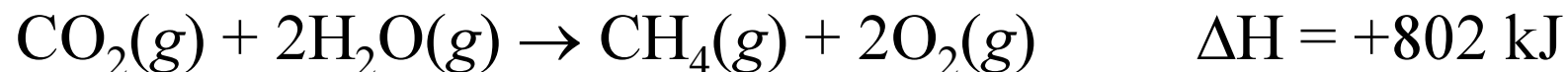
(velikost ΔH závisí na látkovém množství):



Reakční enthalpie, ΔH^0_r

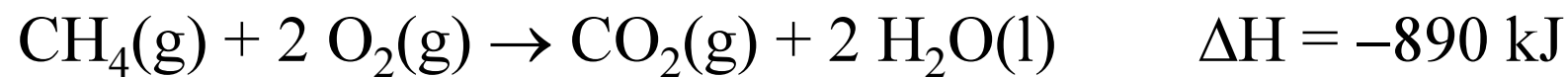
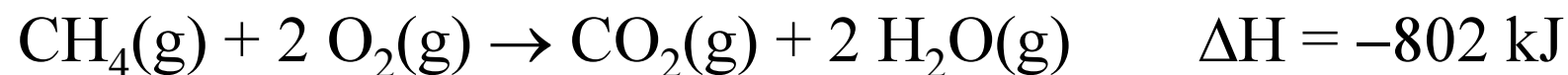
Obrácená reakce má opačné znaménko ΔH :

(První Hessův zákon nebo Lavoisier-Laplaceův zákon)



Reakční enthalpie, ΔH^0_r

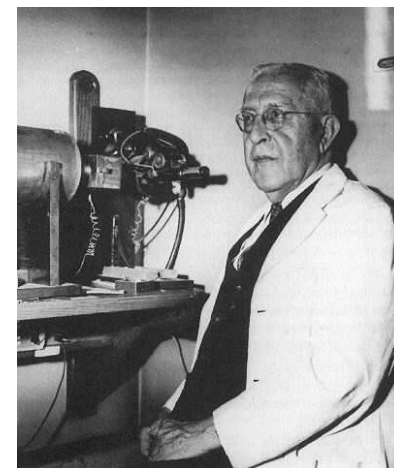
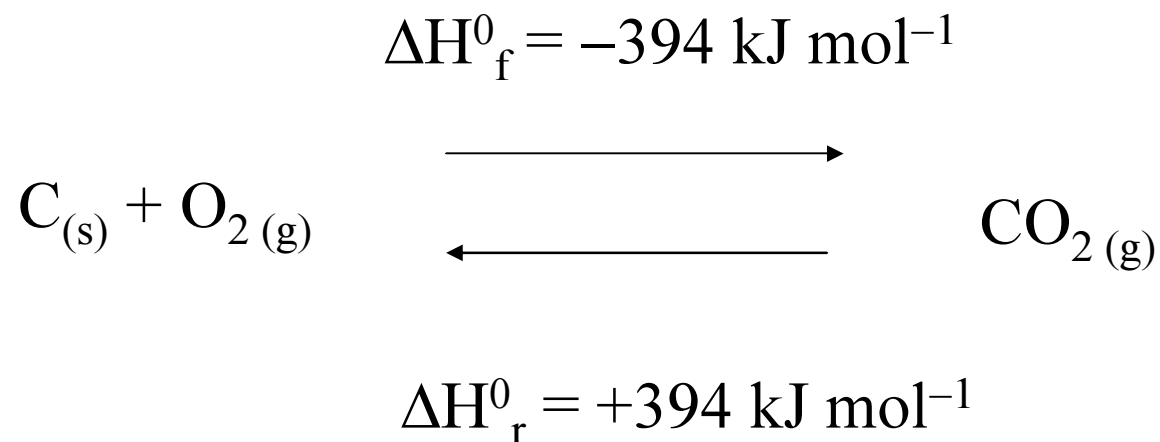
Reakční enthalpie závisí na skupenství reaktantů



Hesovy zákony

První Hessův zákon

Tepelný efekt reakce v jednom směru a opačném směru je číselně stejný, liší se znaménkem.



Germain Henri Hess
(1802 - 1882)

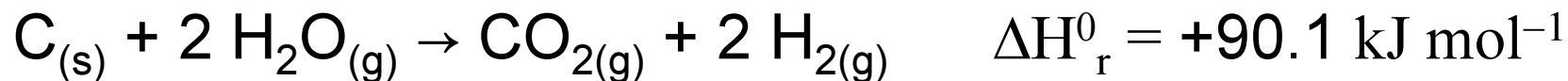
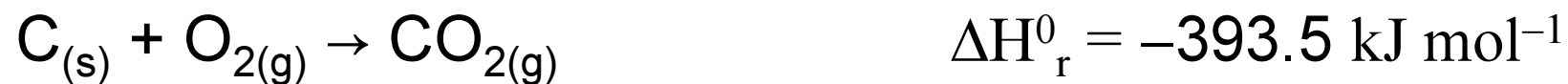
Hesovy zákony

Druhý Hessův zákon

Součet reakčních tepel na cestě (počtu reakčních kroků) od reaktantů k produktům závisí jen na počátečním a konečném stavu, nezávisí na průběhu reakce.

Výsledné reakční teplo jakékoliv reakce se rovná součtu reakčních tepel soustavy reakcí, jejichž součet je ekvivalentní celkové reakci.

Hesovy zákony



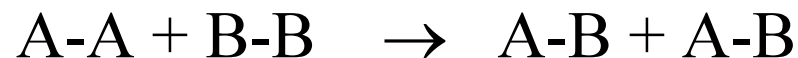
$$\Delta H_{\text{f}}^0 (\text{H}_2\text{O g}) = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reakční enthalpie, ΔH^0_r

Lze vypočítat:

2) z vazebných enthalpií ΔH^0_b všech měnicích se vazeb pro reakci

Reaktanty \rightarrow Produkty



Energie spotřebovaná na
přetržení vazeb A-A a B-B

Energie uvolněná při
tvorbě vazeb A-B

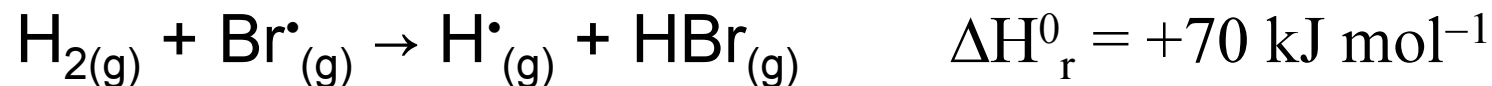
$$\Delta H^0_r = \sum x \Delta H^0_b (\text{A-A}) - \sum y \Delta H^0_b (\text{A-B})$$

Vazebná energie pro diatomické molekuly

Energie potřebná k oddělení dvou atomů do velké vzdálenosti

Energie vazebných elektronů je nejnižší, když je mezi atomy vazebná vzdálenost. Energie na přetržení vazby se spotřebuje na zvýšení energie elektronů.

Při tvorbě vazby se odpovídající energie uvolňuje.



$$E(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1} \quad E(\text{H-Br}) = 366 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vazebná energie pro diatomické molekuly

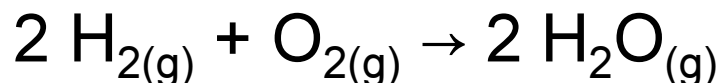
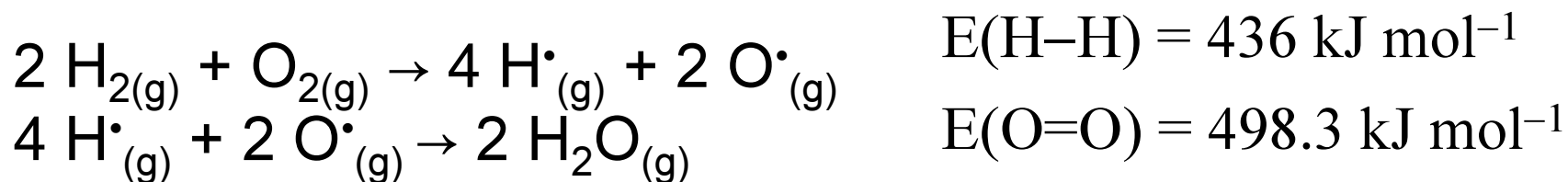


$$E(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{Br}-\text{Br}) = 193 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{H}-\text{Br}) = 366 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Vazebná energie pro polyatomické molekuly



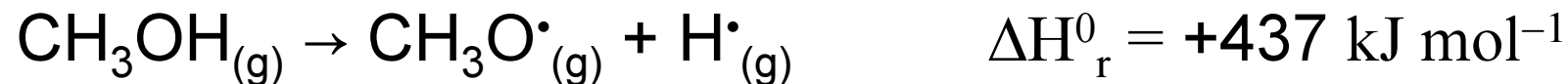
$$\Delta H_r^0 = 2(436) + (498.3) - 2(926.9) = -483.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Celková enthalpie souhlasí – obě vazby O-H přetrženy

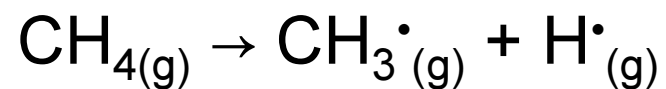
Vazebná energie pro polyatomické molekuly



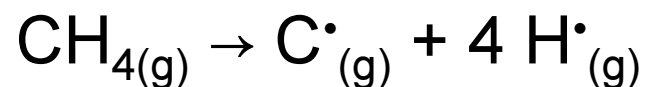
$$(926.9)/2 = 463.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Vazebná energie pro polyatomické molekuly



$$\Delta H_r^0 = +435 \text{ kJ mol}^{-1}$$

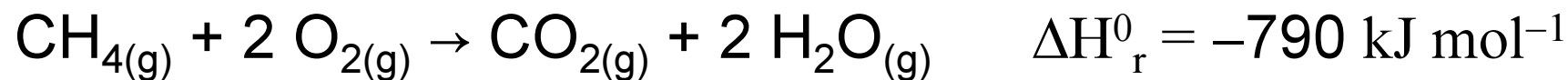


$$\Delta H_r^0 = +1663 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$1663/4 = 416 \text{ kJ mol}^{-1}$$

400 kJ mol ⁻¹	HCCl ₃
414 kJ mol ⁻¹	H ₂ CCl ₂
422 kJ mol ⁻¹	H ₃ CCl

Průměrná vazebná energie pro odhad tepelného zbarvení reakce

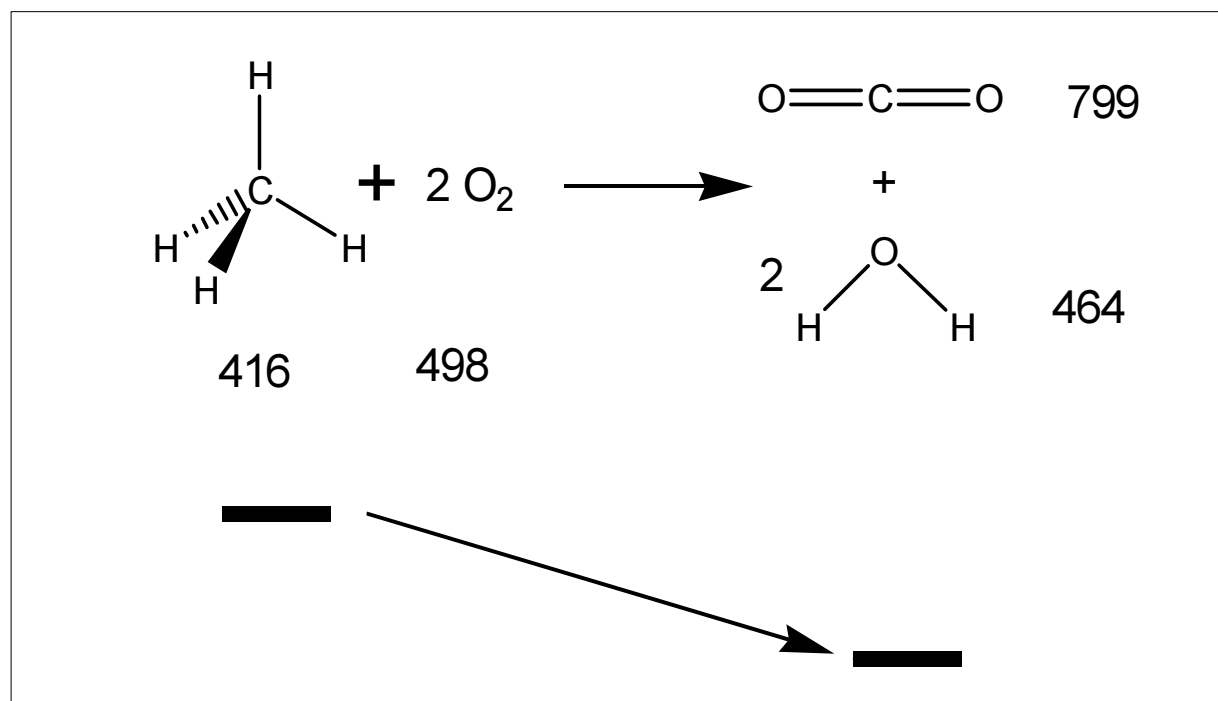


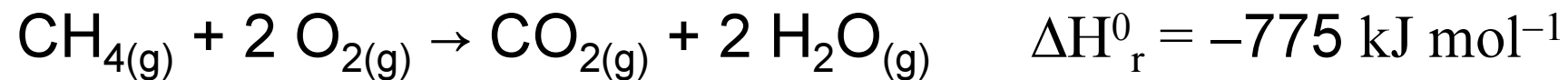
$$E(\text{C-H}) = 416 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{O=O}) = 498 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{C=O}) = 799 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{O-H}) = 464 \text{ kJ mol}^{-1}$$





ΔH_f^0 kJ mol⁻¹

CH₄(g) : -102

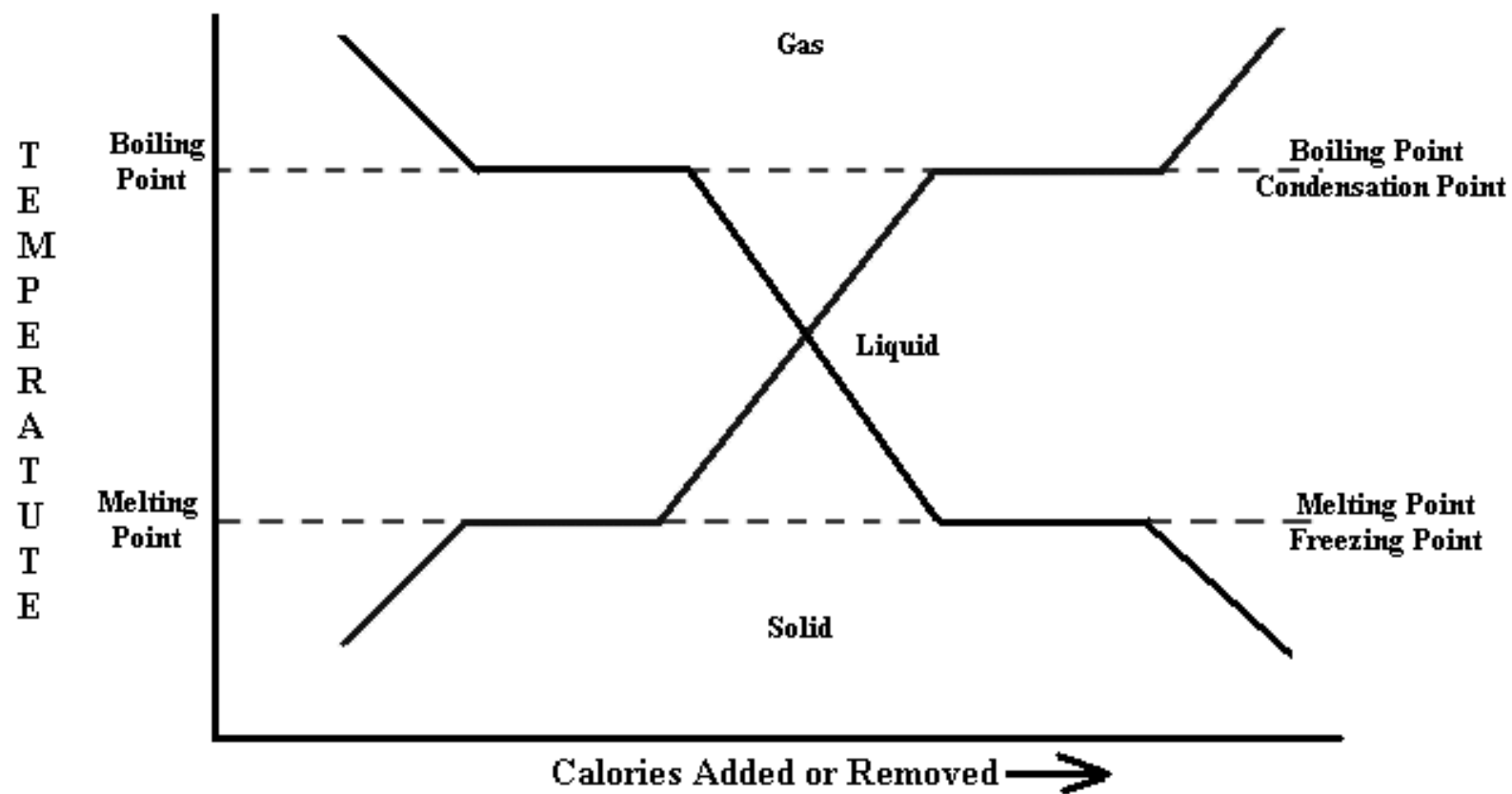
O₂(g): 0

CO₂(g): -393

H₂O(g): -242

$$\Delta H_r^0 = [(-393) + 2 (-242)] - [-102 + 0] = -775 \text{ kJ}$$

Enthalpie při fázových přeměnách

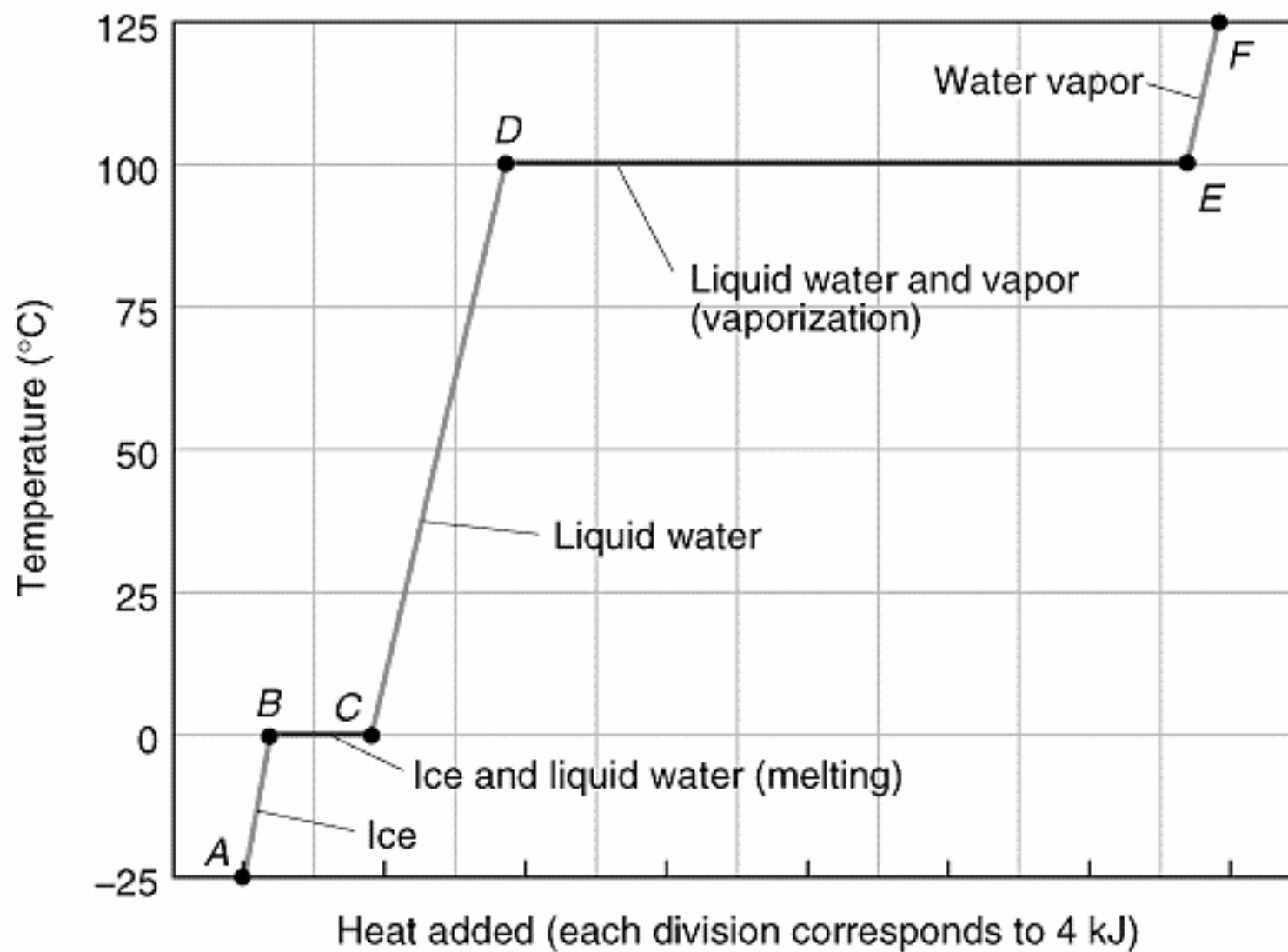


Heating Curve —
Cooling Curve - -

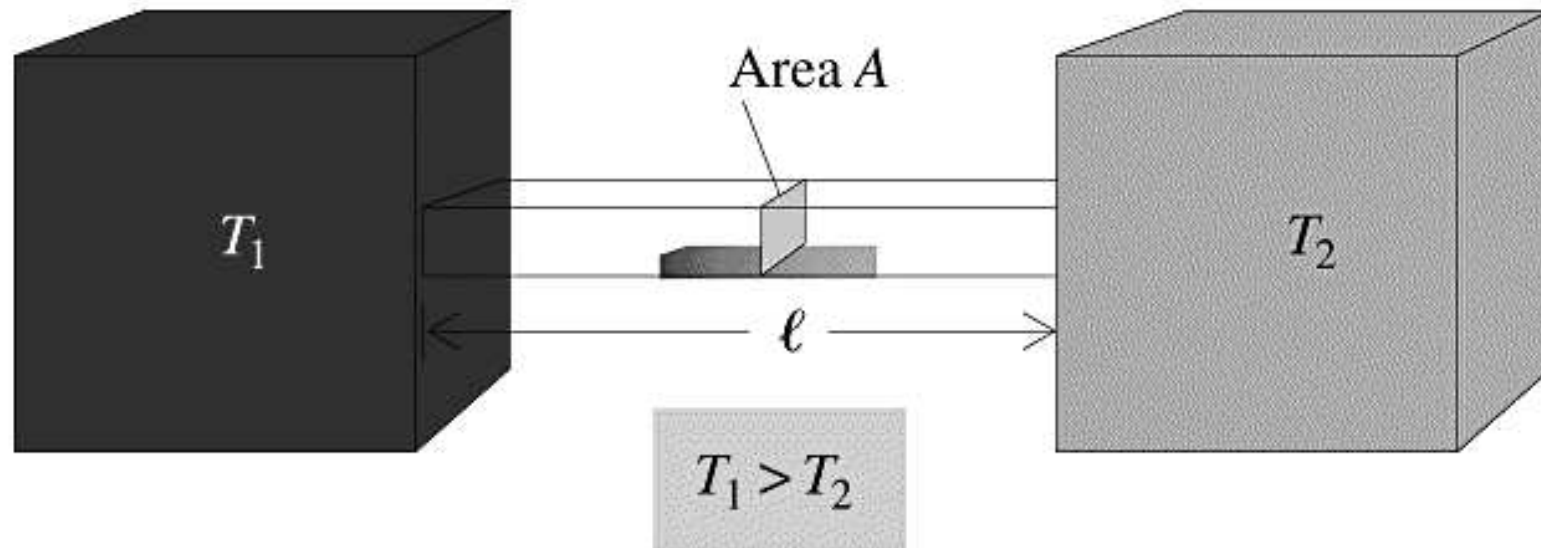
Enthalpie při fázových přeměnách

Endotermické		Exotermické	
Sublimace	$\Delta H_{\text{subl}} < 0$	Depozice	$\Delta H_{\text{dep}} > 0$
Vypařování	$\Delta H_{\text{výp}} < 0$	Kondenzace	$\Delta H_{\text{kon}} > 0$
Tání	$\Delta H_{\text{tání}} < 0$	Tuhnutí	$\Delta H_{\text{tuh}} > 0$

Enthalpie při fázových přeměnách



Přenos tepla



$$\frac{Q}{t} = \frac{KA(T_1^{\text{horké}} - T_2^{\text{studené}})}{l}$$

Q = teplo přenesené za čas **t**

K = tepelná vodivost

A = plocha

T = teploty

l = tloušťka překážky