

# Energie

Energetické změny při chemických a fyzikálních procesech

1 Joule  $\cong$  energie úderu lidského srdce

1 kalorie = 4.1868 J

1 eV (molekula)<sup>-1</sup> = 96.485 kJ mol<sup>-1</sup>

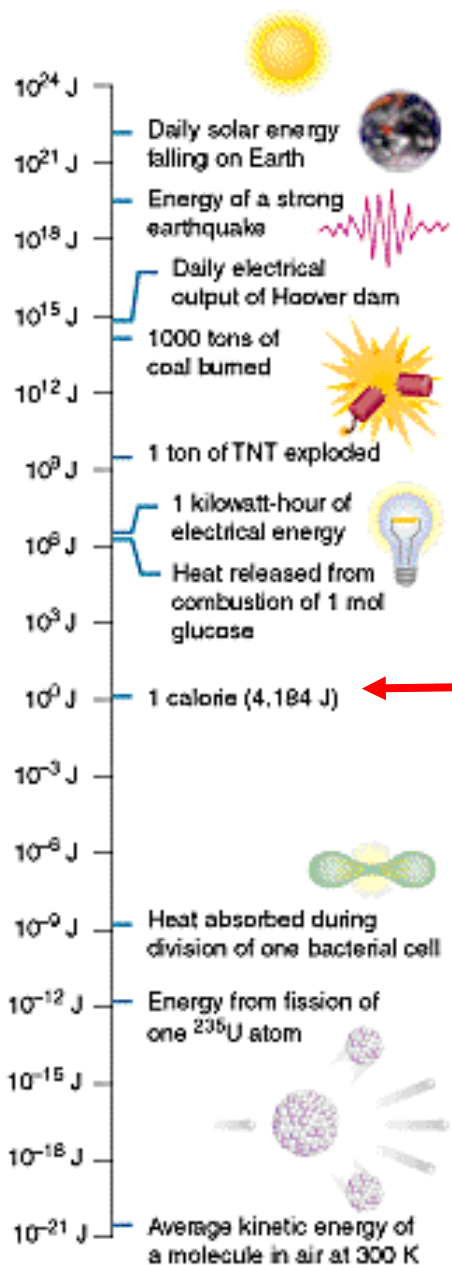
Práce

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

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

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

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



# Termodynamika - Formy energie

Energetické přeměny při chemických a fyzikálních procesech, přenos energie mezi látkami, vzájemné přeměny různých druhů energie,

- Rozhoduje pouze počáteční a konečný stav
- Nezávisí na mechanismu změny
- Předpověď směru, samovolnosti a rozsahu reakcí
- Nepočítá s časem, neurčí rychlost děje

Teplo

Chemická

Světlo

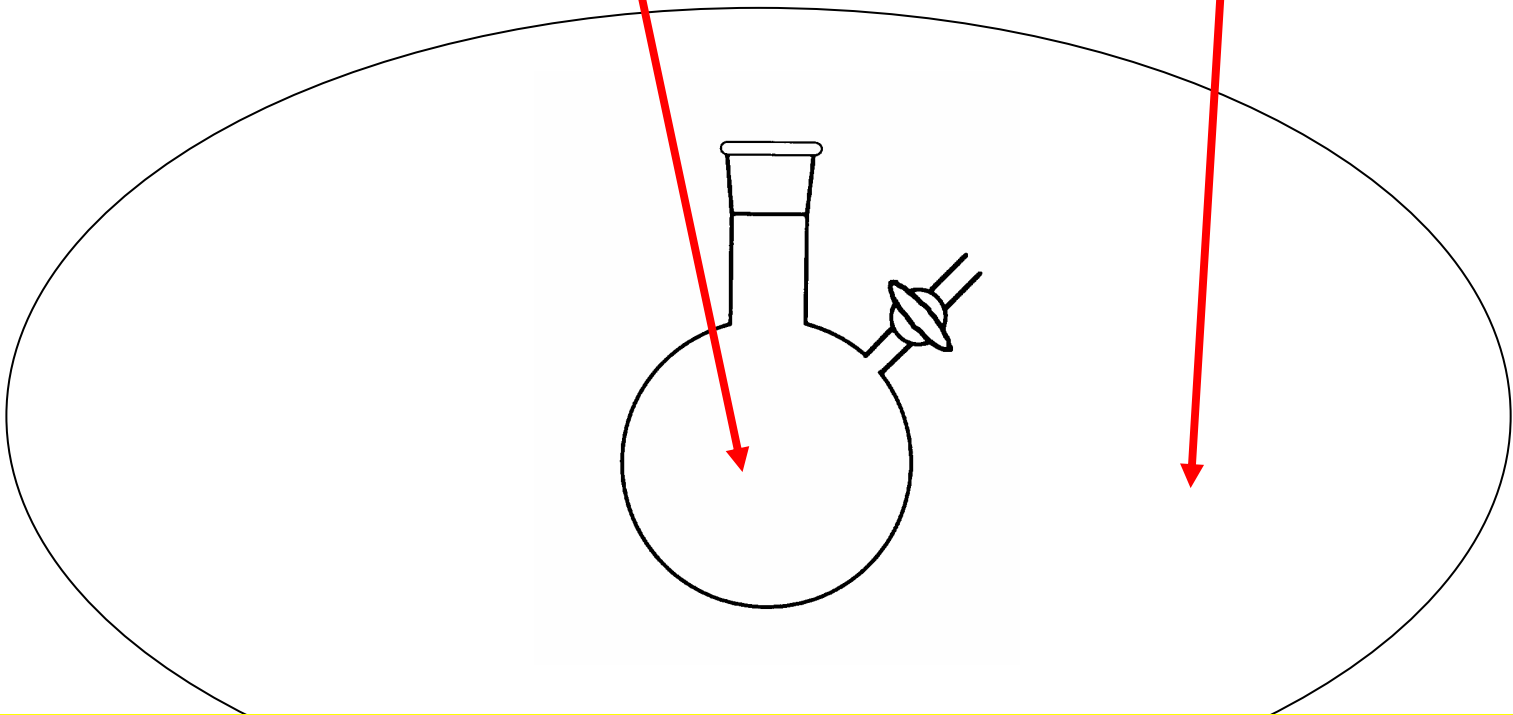
Mechanická

Elektrická - elektrolýza, galvanické články

Nukleární

# Vesmír, systém, okolí

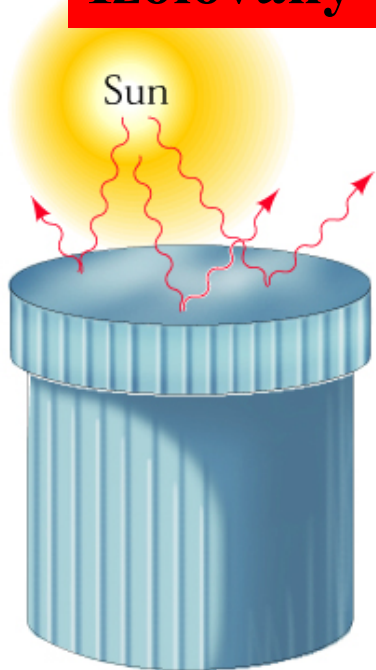
**Vesmír = systém (soustava) + okolí**



**System = část vesmíru izolovaná od nekontrolovaných vlivů z vnějšku**

# Izolovaný, uzavřený, otevřený systém

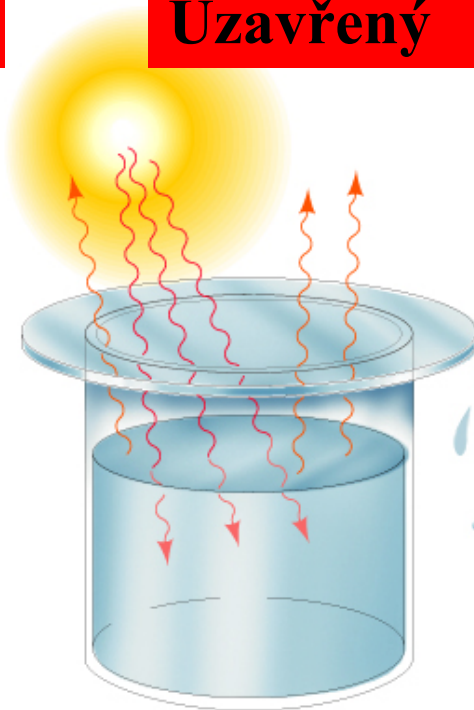
**Izolovaný**



A. Isolated system

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

**Uzavřený**



B. Closed system

**Otevřený**



C. Open system

**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

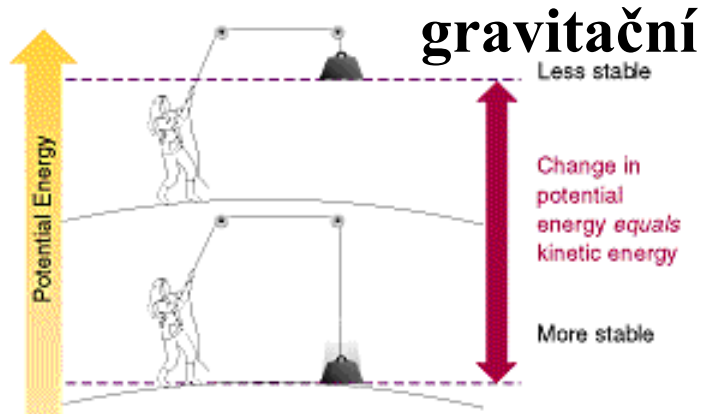
# Kinetická a potenciální energie

**Kinetická** energie  $E_k$  – pohybová, aktivní, koná práci,

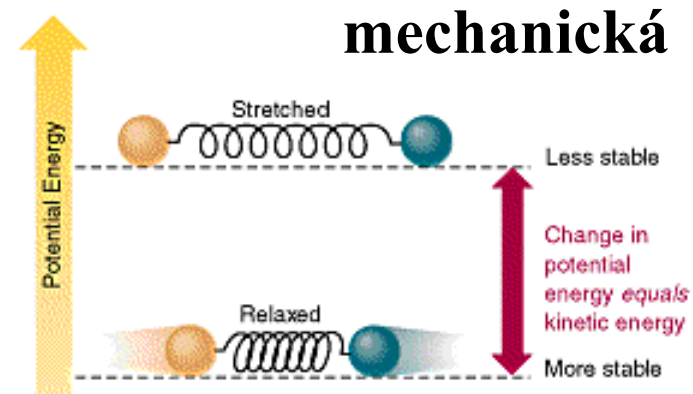
$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

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

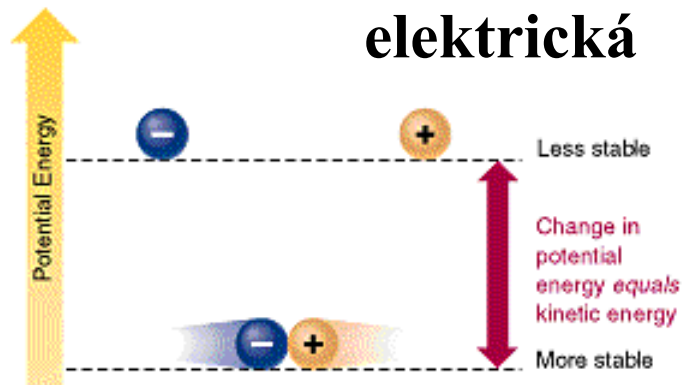




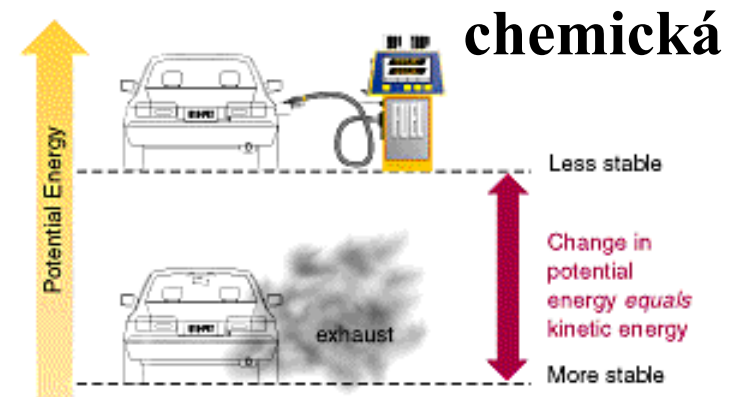
**A** A gravitational system. The  $E_p$  gained when a weight is lifted is converted to  $E_k$  as the weight falls.



**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.



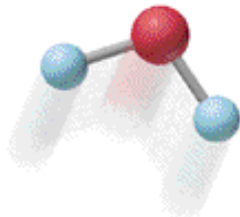
**D** A system of fuel and exhaust. A fuel is higher in chemical  $E_p$  than the exhaust. As the fuel burns, some of its  $E_p$  is converted to  $E_k$  of the moving car.

# Kinetická a potenciální energie

## Kinetická

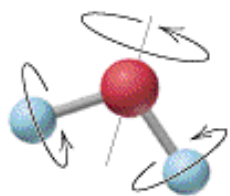
Translační

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



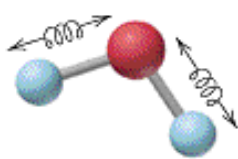
Rotační

$E_k$  (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

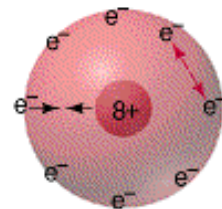


A Contributions to kinetic energy ( $E_k$ )

## Potenciální

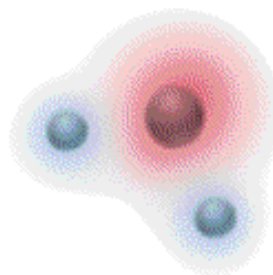
Elektronová  
(e-j a e-e  
uvnitř atomu)

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



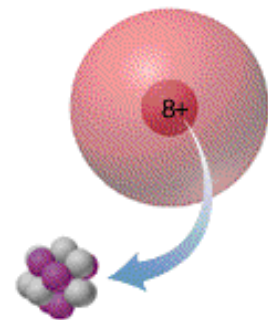
Vazebná  
(valenční e v  
molekulách)

$E_p$  (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 Theorém

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

$\langle E_{\text{kin}} \rangle$  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  $E_{\text{celk}}$  jsou nezávislé

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

$E(\text{elektronová})$

$100 \text{ kJ mol}^{-1}$

UV a viditelná

$E(\text{vibrační})$

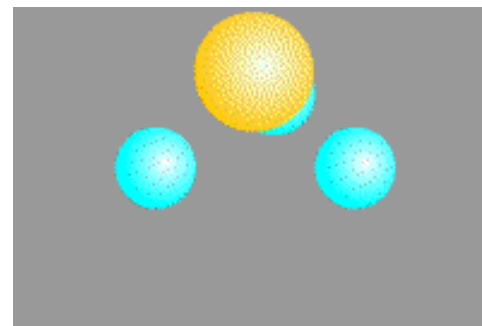
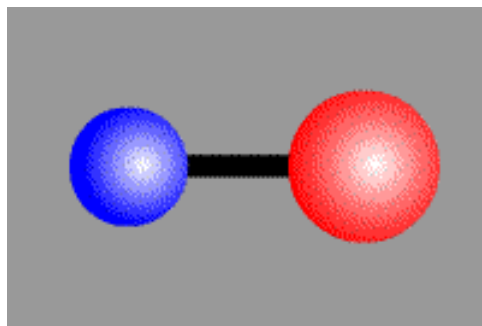
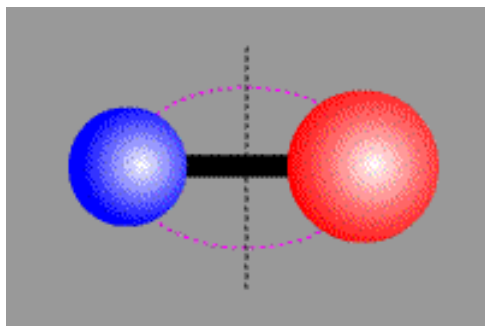
$1.5 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$

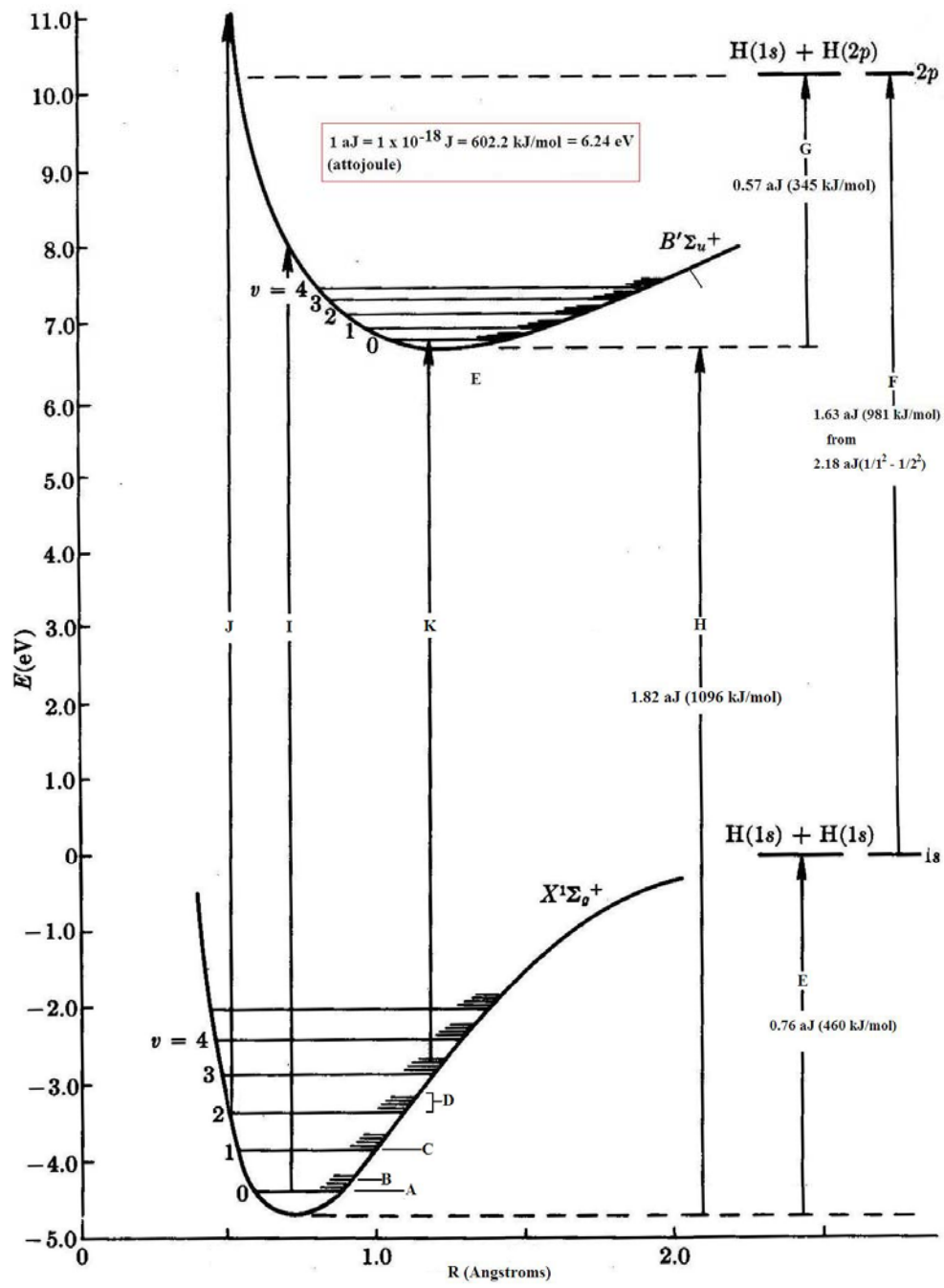
Infračervěná

$E(\text{rotační})$

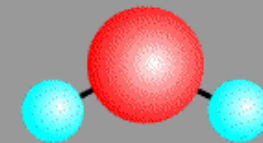
$0.1 - 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

Mikrovlnná a daleká IČ





# Energetické stavy – vibrační hladiny



Kvantování vibrační energie

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

$v$  = vibrační kvantové číslo

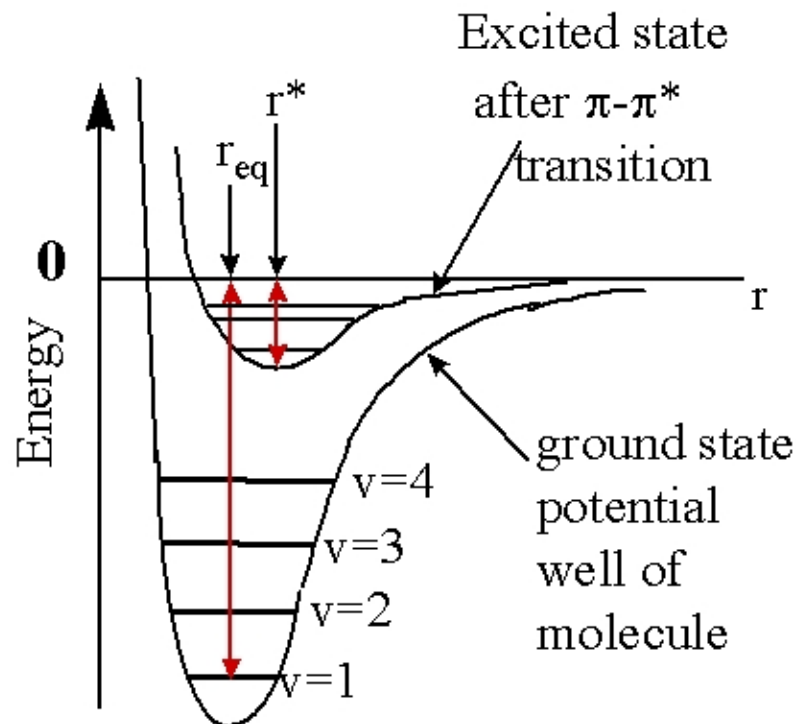
Výběrové pravidlo  $\Delta v = \pm 1$

Energie nulového bodu:

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

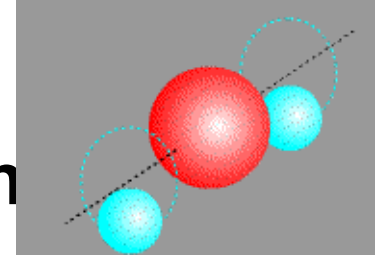
$$\text{H}_2 \quad E(\text{disoc}) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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



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

# Energetické stavy – rotační hladiny



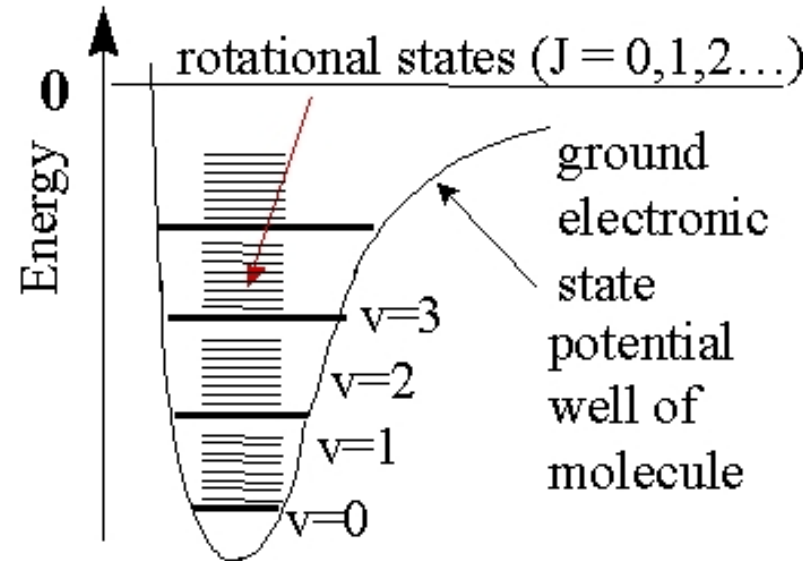
Kvantování rotační energie

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

$J$  = rotační kvantové číslo

$I$  = moment setrvačnosti ( $\mu r^2$ )

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**

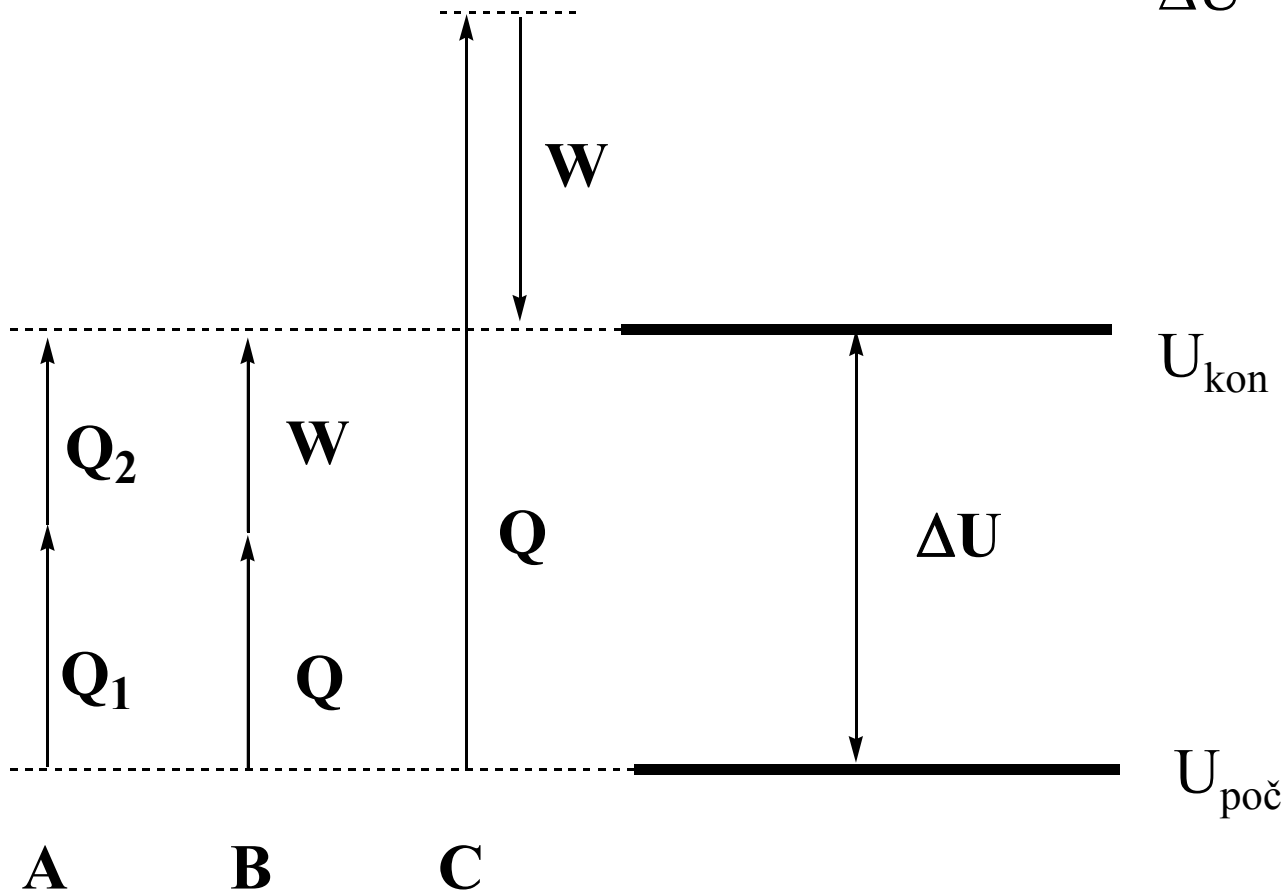
**Změny U lze měřit při výměně tepla Q, práce W, elektrické energie  $E_{el}$**

$$\Delta U = U_{kon} - U_{poč}$$

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

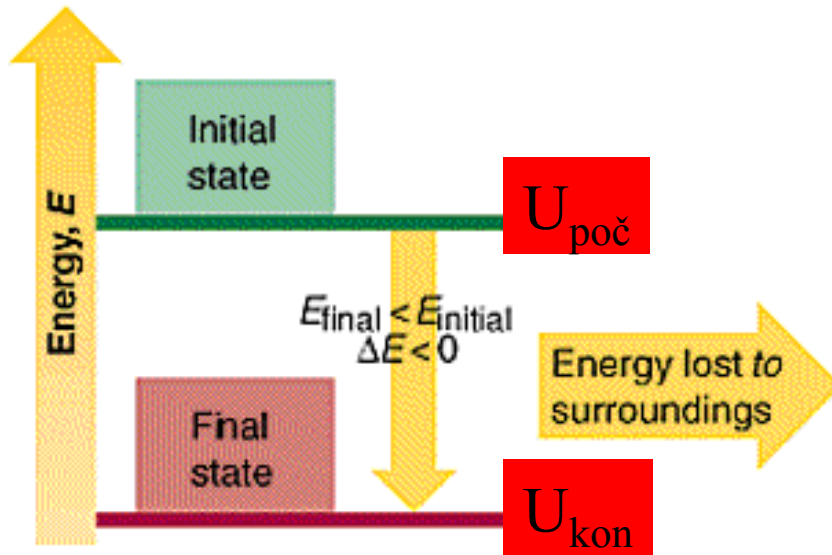
# Změny U

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



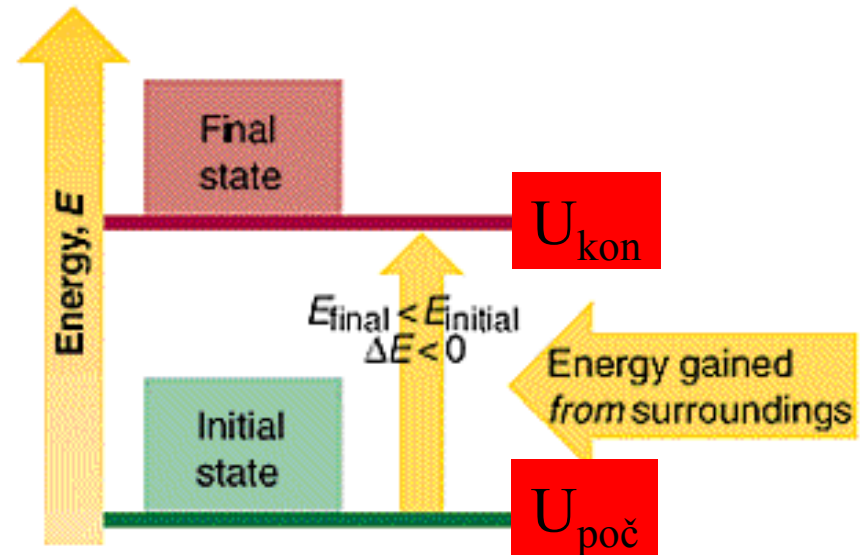
Změny A, B, C způsobí stejnou  $\Delta U$

# Výměna energie (tepla Q, práce W,...)



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

**Energie uvolněna do okolí**

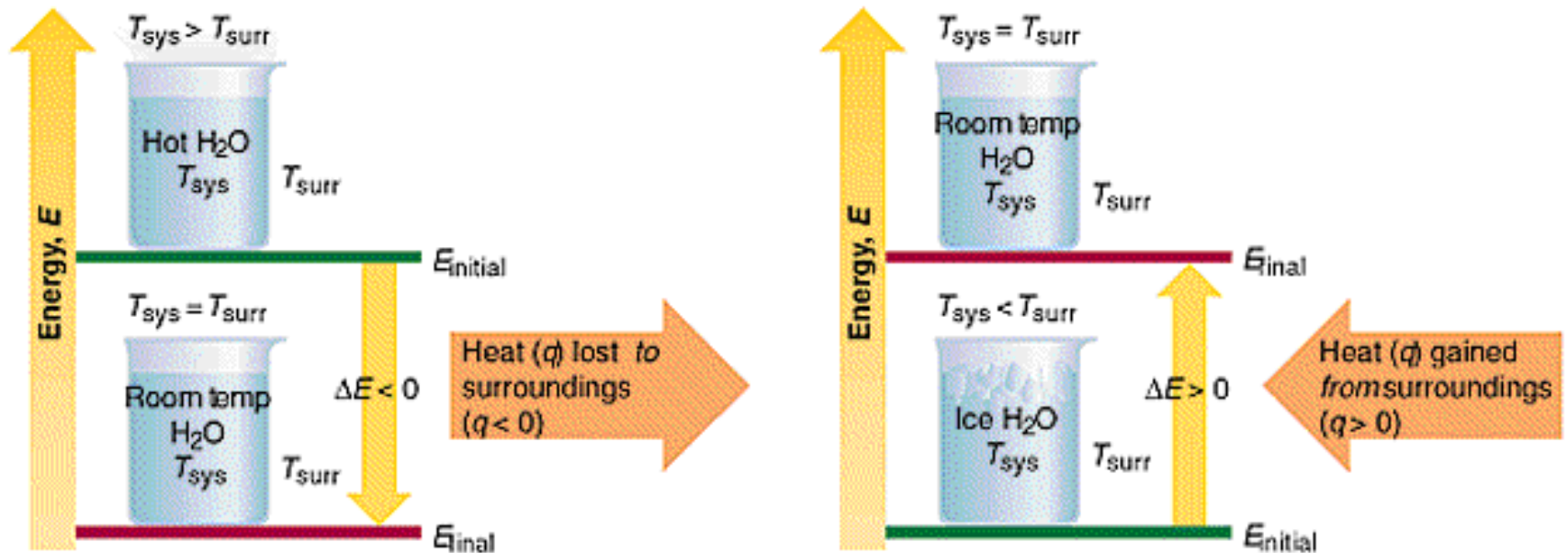


$$\Delta U = U_{\text{kon}} - U_{\text{poč}} > 0$$

**Energie přijata z okolí**

# Výměna tepla Q

Teplu, Q není stavová veličina

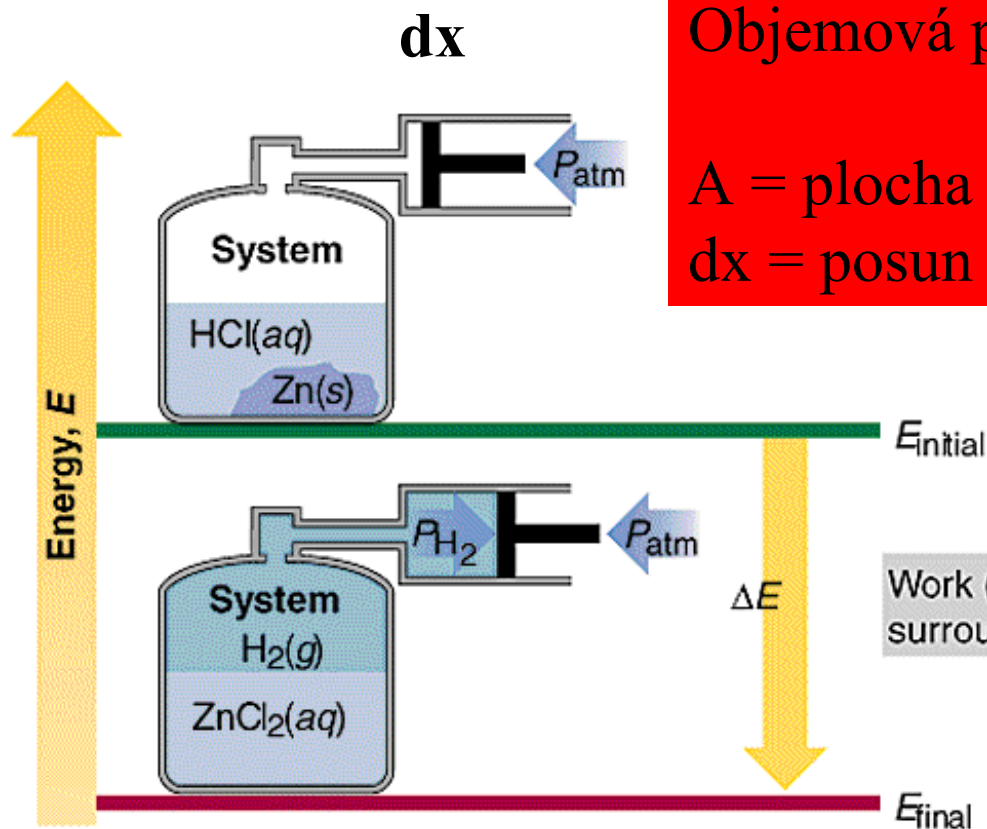


Vydané teplo  $-Q$  ( $Q < 0$ )

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

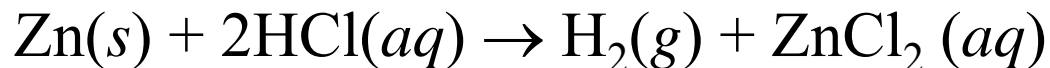
Práce vykonaná  $-W$  ( $W < 0$ )

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

$$Q = C \Delta T$$

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

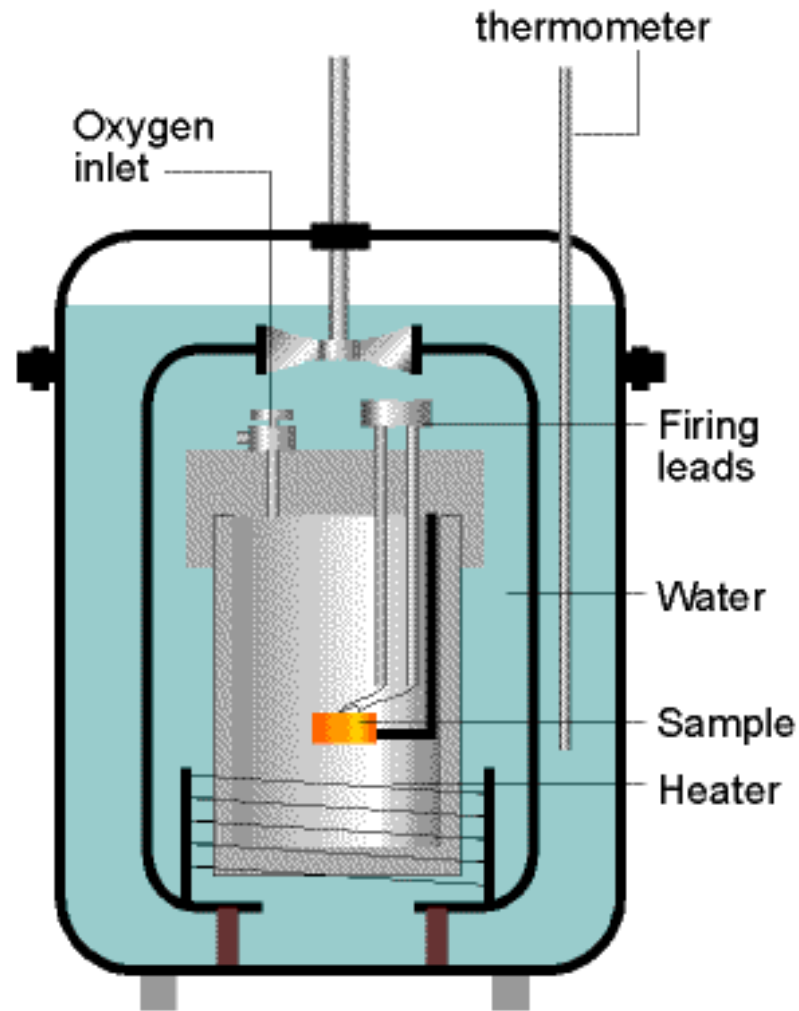
$$Q = m c_s \Delta T$$

$c_s$  = specifické teplo = množství tepla potřebné k ohřátí 1 g látky o 1 °C bez fázové přeměny [J deg<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>]

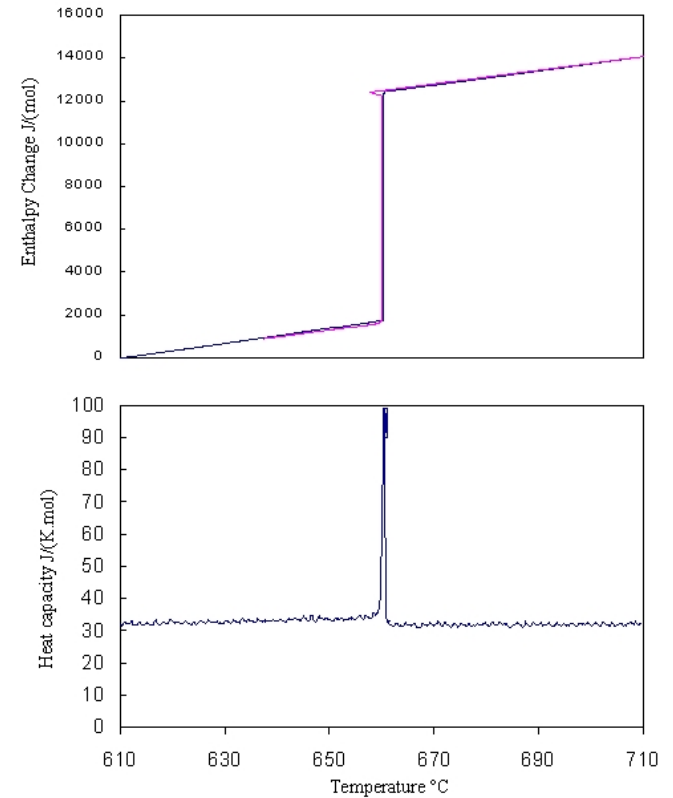
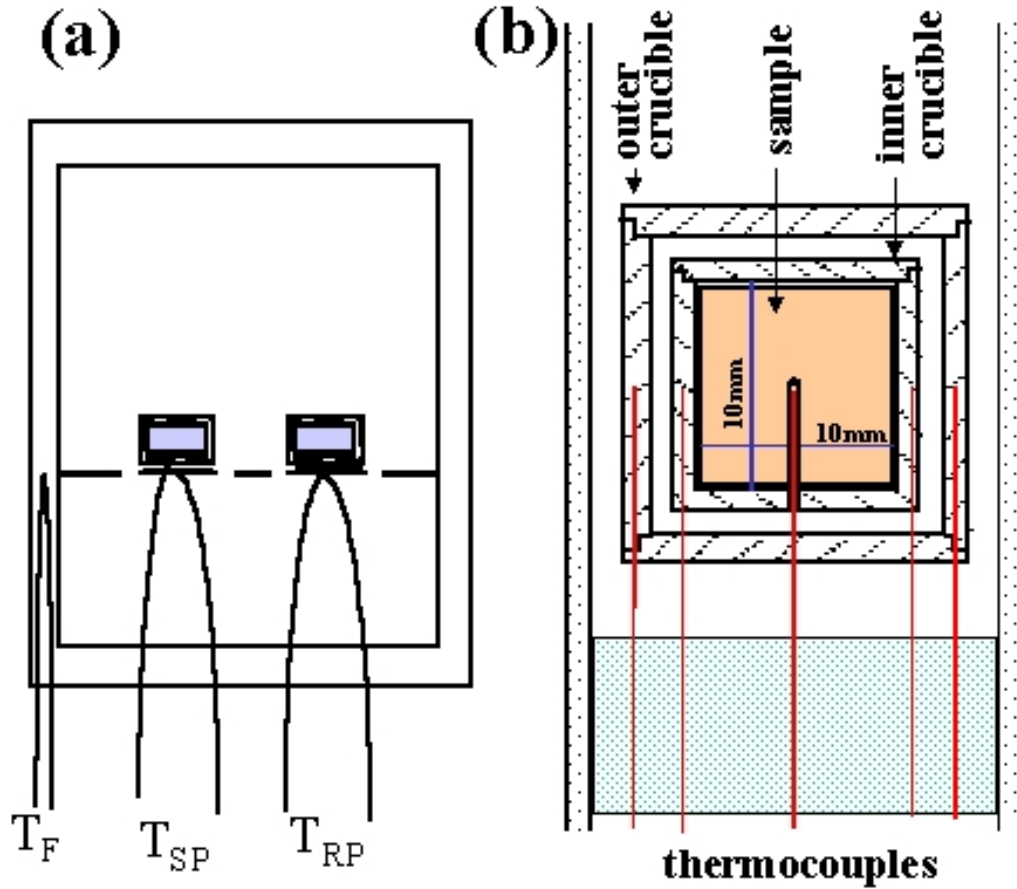
$c_M$  = specifické molární teplo [J deg<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>]

$$c_M = M c_s$$

# Kalorimetr



# DSC Diferenční skenovací kalorimetrie





# Dulong-Petitovo pravidlo

Pro prvky s  $A > 35$

**specifické molární teplo**  $c_M$  je přibližně konstantní

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

Použito v první polovině 19. století k hrubému odhadu atomových hmotností prvků:  $c_M = M c_s$

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

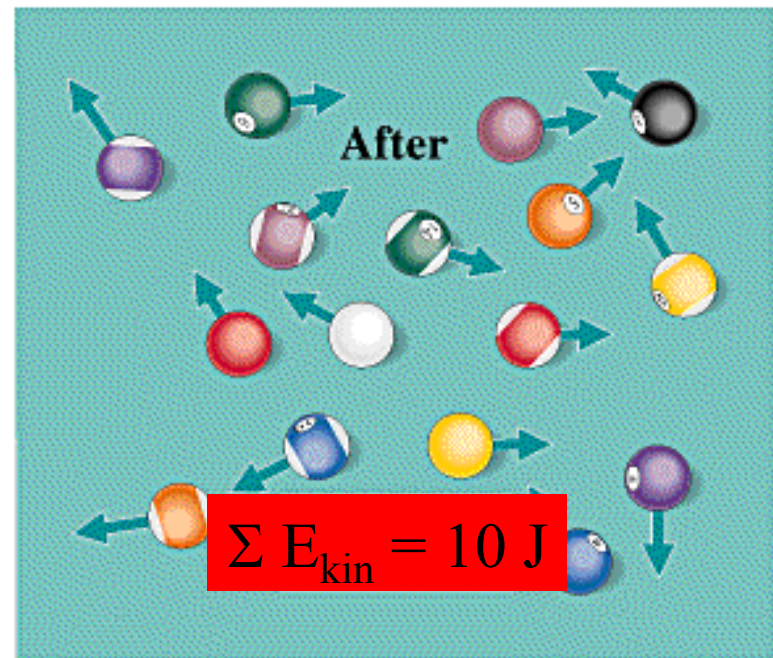
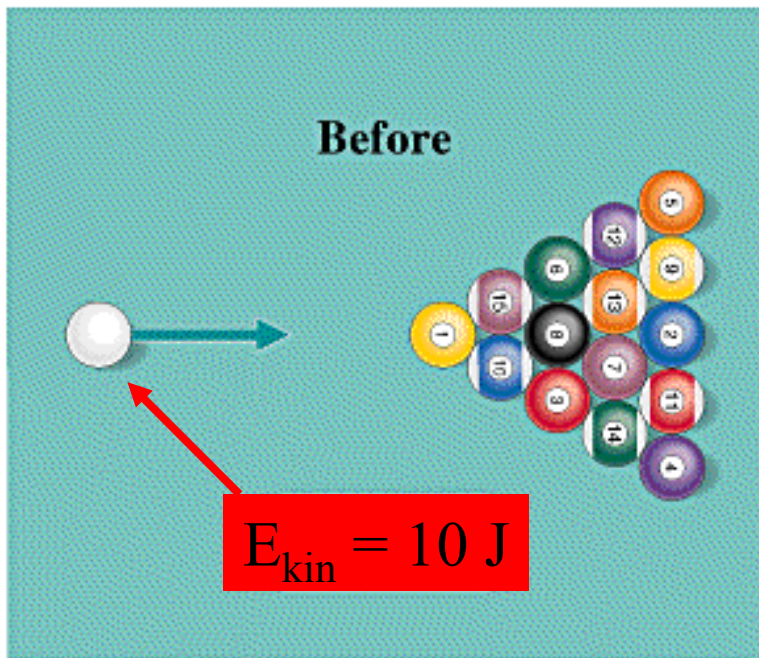
# První věta (zákon) TD

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  $\Delta U$   
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  $V = \text{konst.}$

když  $\Delta V = 0$  pak i  $p \Delta V = 0$  a  $W = 0$

$$\Delta U = Q_V$$

Reakční teplo při konstantním objemu je rovno  $\Delta U$

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  $W$

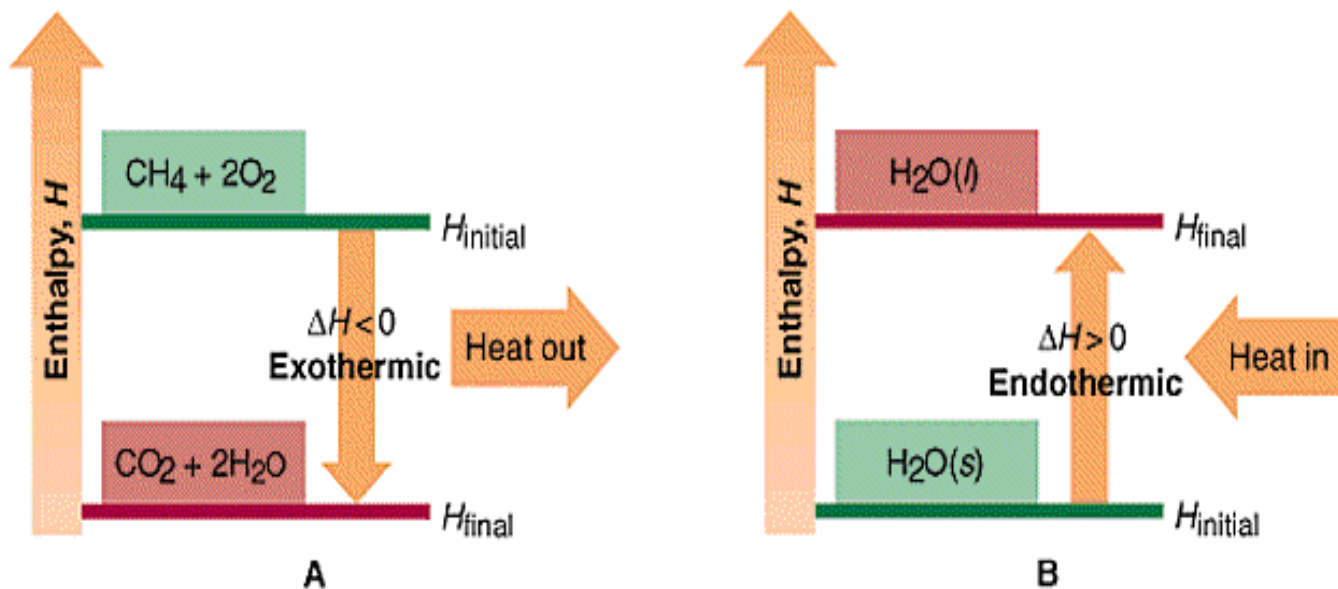
# Exotermní a endotermní děje

## Exotermní děj

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

## Endotermní děj

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



# 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  $p = 101.325 \text{ kPa}$   $T = 273.15 \text{ K}$

# Enthalpie prvků

Enthalpie prvků  $H$  není známa (stejně jako sloučenin)

Pro prvky bylo dohodnuto:

$$H^\circ = 0$$

při standardním stavu ( $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$ )

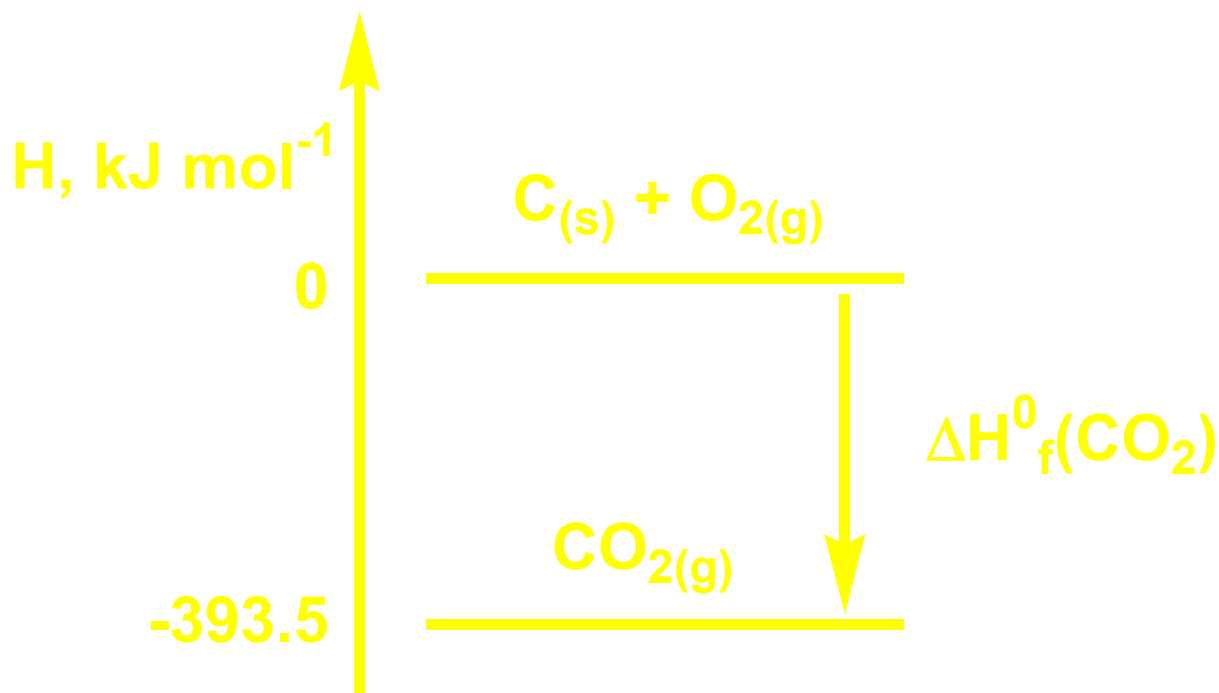
a ve skupenství v němž se prvek vyskytuje ve standardním stavu



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

$\Delta H^0_{\text{sluč}}$  ( $= \Delta H^0_{\text{f}}$ ) 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  $\Delta H^0_{\text{sluč}}$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]



# Reakční enthalpie, $\Delta H^0_r$

$\Delta H^0_r$  udává o kolik se produkty reakce liší od výchozích látek

Lze vypočítat:

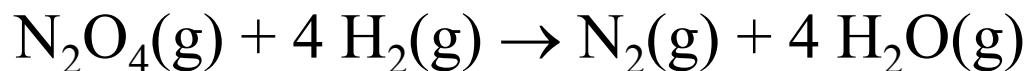
1) ze slučovací enthalpie pro reakci

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, $\Delta H^0_r$ ze slučovacích enthalpií



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

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

$$\begin{aligned}\Delta H_r &= [1\text{mol}(0 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4\text{mol}(-241.82 \text{ kJ mol}^{-1})] - [1\text{mol}(9.66 \text{ kJ mol}^{-1}) + 4\text{mol}(0 \text{ kJ mol}^{-1})] \\ &= -976 \text{ kJ}\end{aligned}$$

## Reakční enthalpie, $\Delta H^0_r$

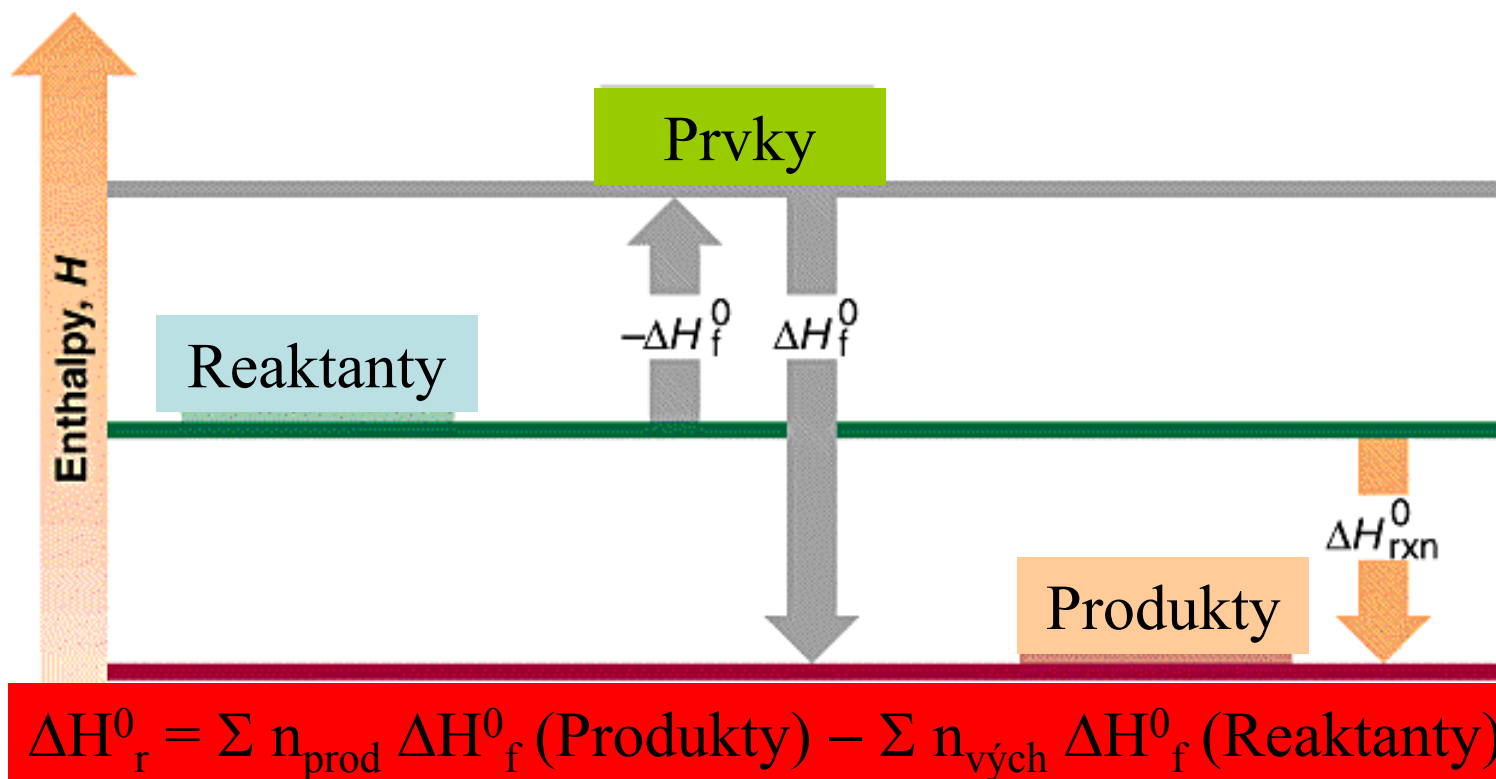


KOH(s)	-424.7 kJ mol <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5 kJ mol <sup>-1</sup>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1150.18 kJ mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O(g)	-241.82 kJ mol <sup>-1</sup>

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

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

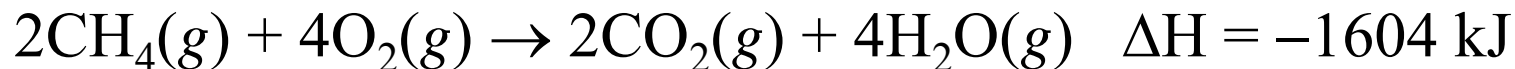
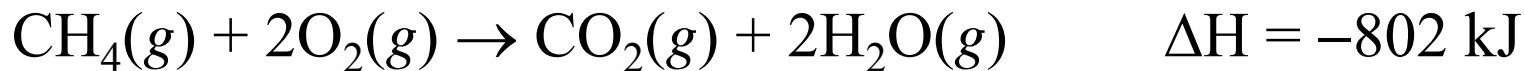
# Reakční enthalpie, $\Delta H^0_r$



## Reakční enthalpie, $\Delta H^0_r$

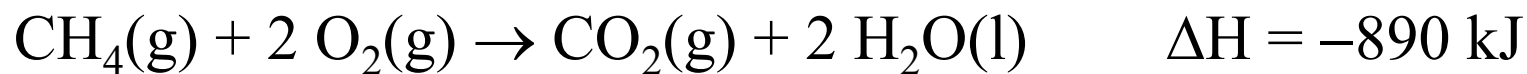
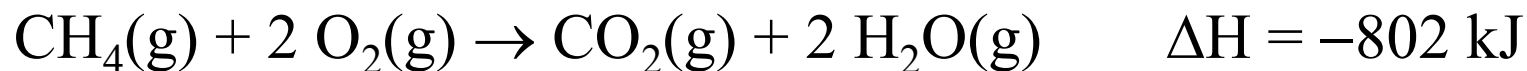
Enthalpie je extenzivní veličina

(velikost  $\Delta H$  závisí na látkovém množství):



## Reakční enthalpie, $\Delta H^0_r$

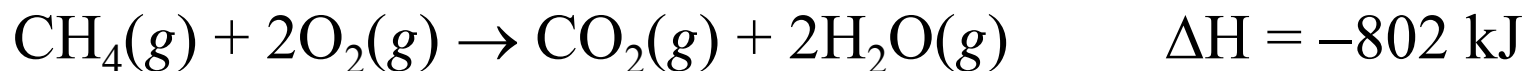
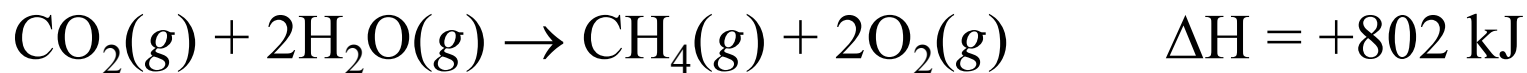
Reakční enthalpie závisí na skupenství reaktantů



## Reakční enthalpie, $\Delta H^0_r$

Obrácená reakce má opačné znaménko  $\Delta H$ :

(První Hessův zákon nebo Lavoisier-Laplaceův zákon)

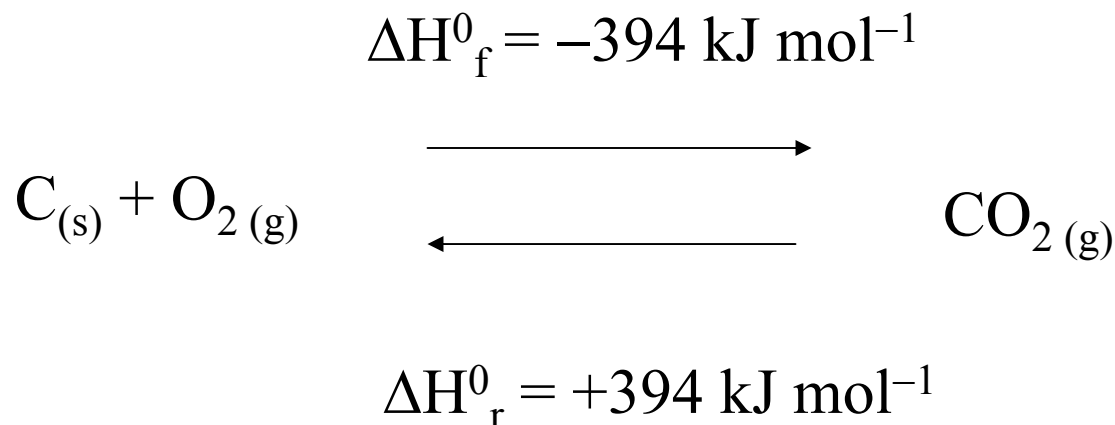




# Hesovy zákony

## První Hessův zákon

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



Germain Henri Hess  
(1802 - 1850)

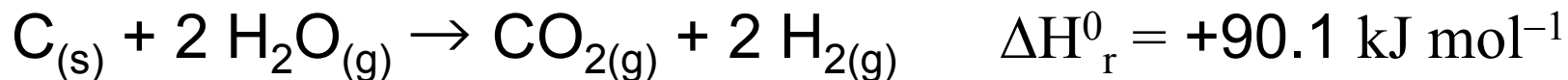
# Hesovy zákony

## 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



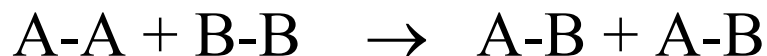
$$\Delta H^0_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Reakční enthalpie, $\Delta H^0_r$

Lze vypočítat:

2) z vazebných enthalpií  $\Delta H^0_b$  všech měnících se vazeb pro reakci

Reaktanty  $\rightarrow$  Produkty



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

Energie uvolněná při  
tvorbě vazeb A-B

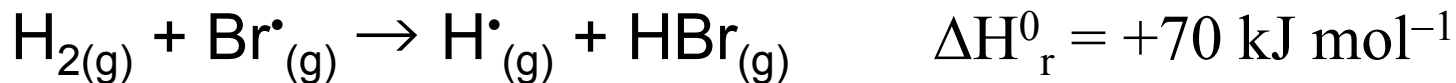
$$\Delta H^0_r = \sum x \Delta H^0_b (\text{A-A}) - \sum y \Delta H^0_b (\text{A-B})$$

# 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.

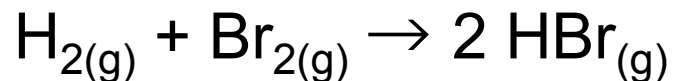
Při tvorbě vazby se odpovídající energie uvolňuje.



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

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

# Vazebná energie pro diatomické molekuly



$$\Delta H_r^0 = -103 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

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

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

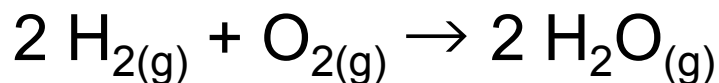
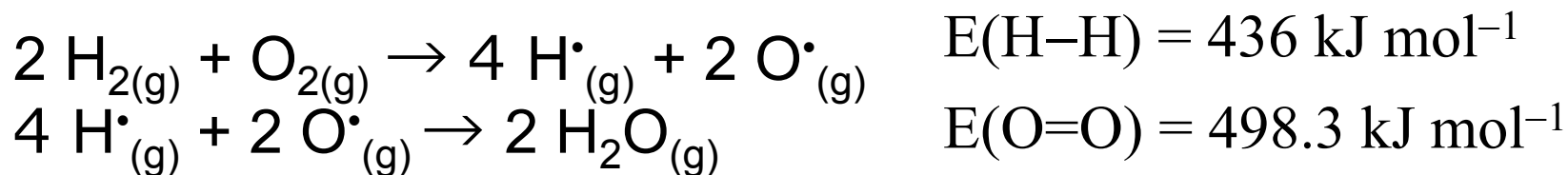
Energie spotřebovaná  
na přetržení vazeb

Energie uvolněná  
při tvorbě vazeb

$$629 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$732 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# Vazebná energie pro polyatomické molekuly



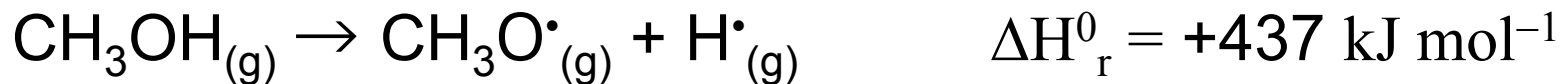
$$\Delta H_r^0 = 2(436) + (498.3) - 2(926.9) = -483.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**Celková enthalpie souhlasí – obě vazby O-H přetrženy**

# Vazebná energie pro polyatomické molekuly



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

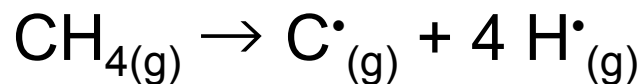




# Vazebná energie pro polyatomické molekuly



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

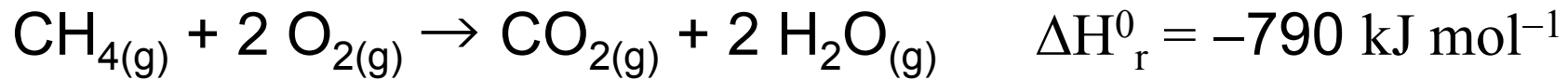


$$\Delta H_r^0 = +1663 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

400 kJ mol <sup>-1</sup>	HCCl <sub>3</sub>
414 kJ mol <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>
422 kJ mol <sup>-1</sup>	H <sub>3</sub> CCl

# Průměrná vazebná energie pro odhad tepelného zabarvení reakce

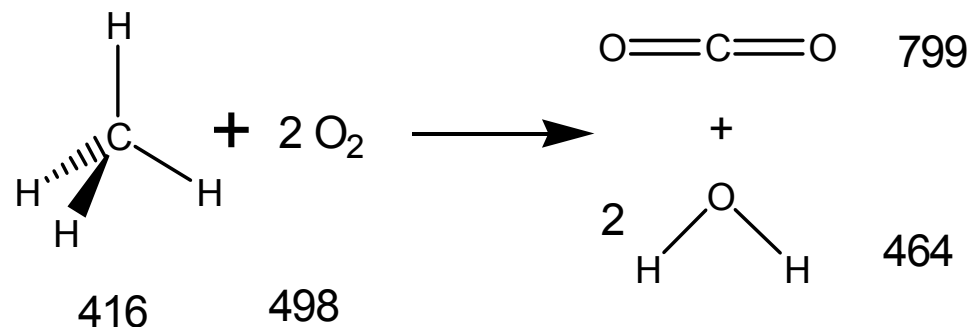


$$E(\text{C-H}) = 416 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

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

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



## Tepelné zabarvení reakce



$\Delta H_f^0$  kJ mol<sup>-1</sup>

CH<sub>4</sub>(g) :        -102

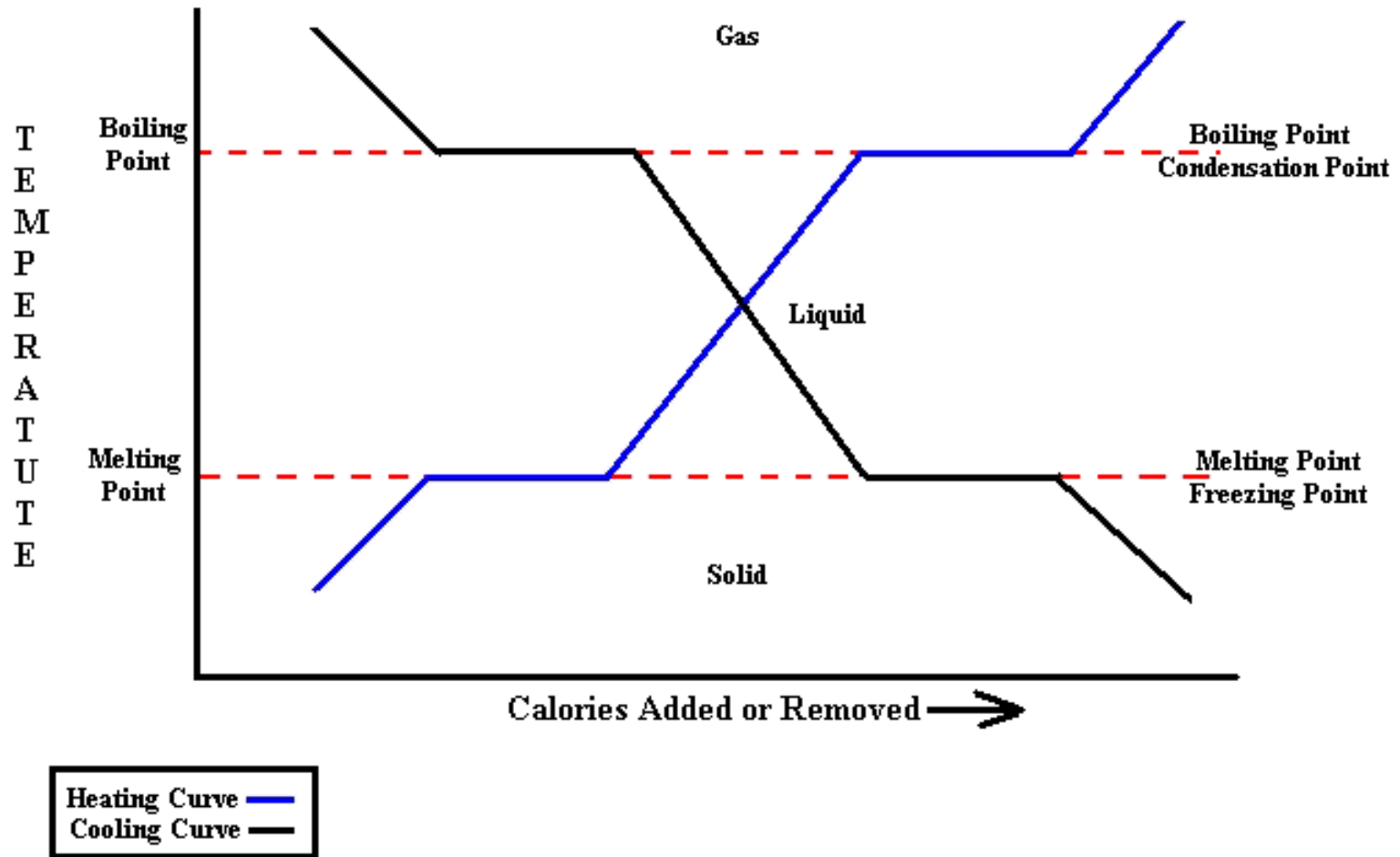
O<sub>2</sub>(g):            0

CO<sub>2</sub>(g):        -393

H<sub>2</sub>O(g):        -242

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

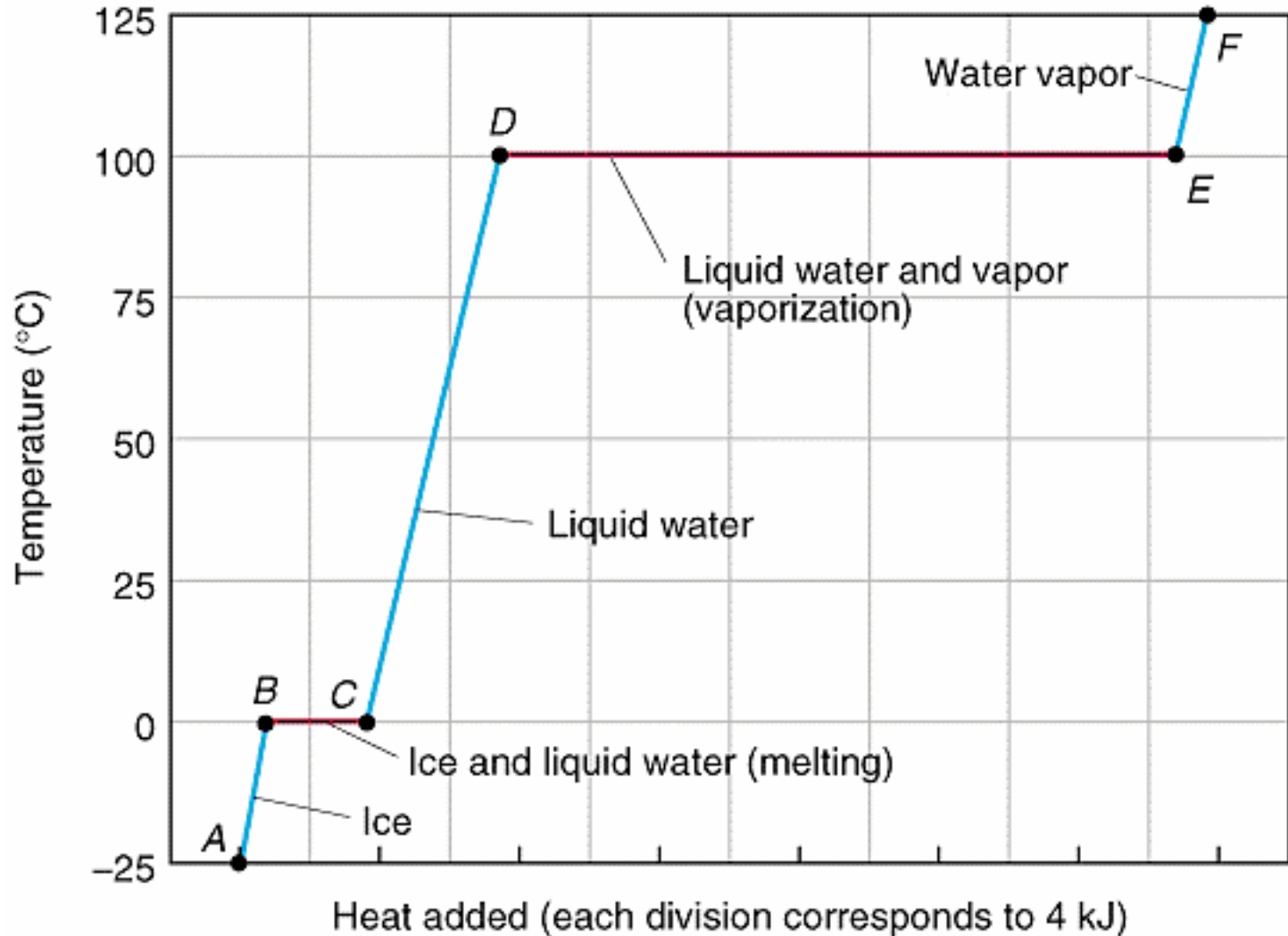
# Enthalpie při fázových přeměnách



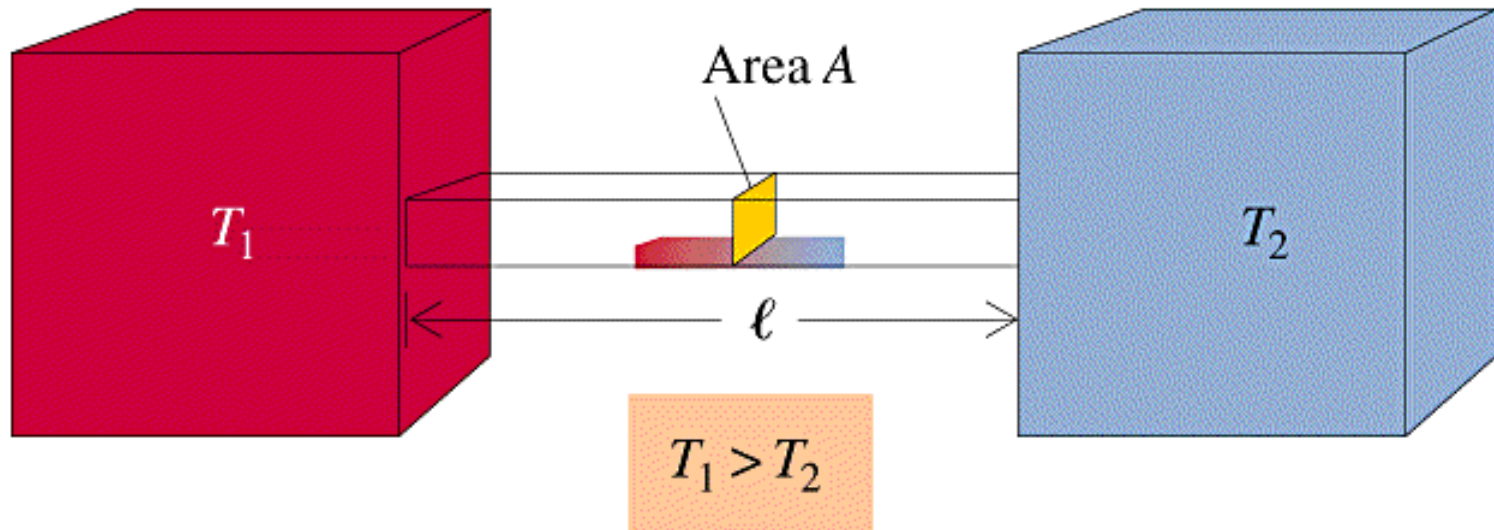
# Enthalpie při fázových přeměnách

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