

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 nebo mechanismus děje

Teplo

Chemická

Světlo

Mechanická

Elektrická - elektrolýza, galvanické články

Nukleární

Teplo a energie

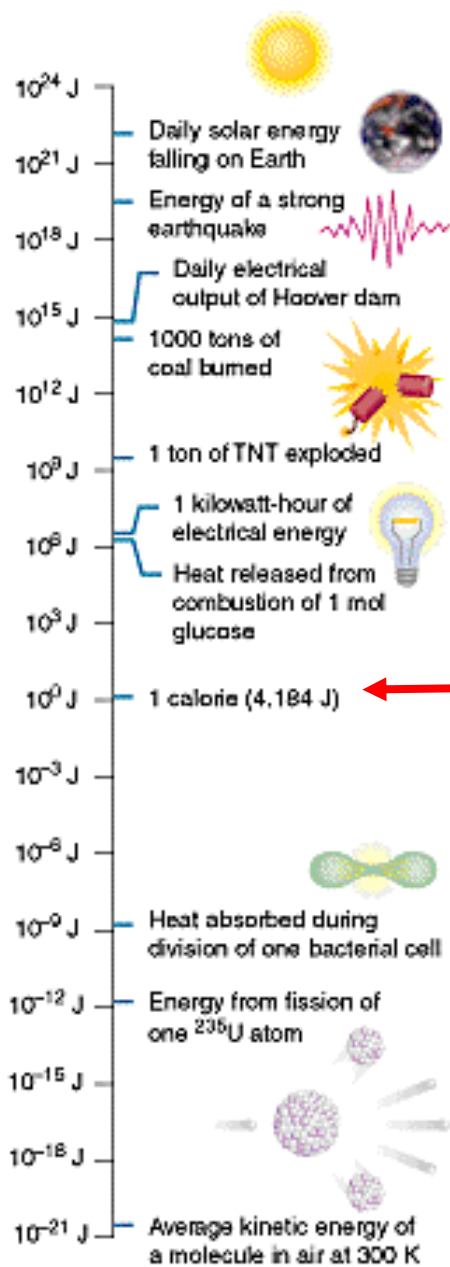
Benjamin Thomson hrabě Rumdorf

1798 teplo pochází z mechanické práce - vrtání dělových hlavní

James Prescott Joule

1849 přeměny různých druhů energie na teplo

teplo = energie



Energie

1 Joule \cong energie úderu lidského srdce

1 kalorie = 4.1868 J

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

Práce

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

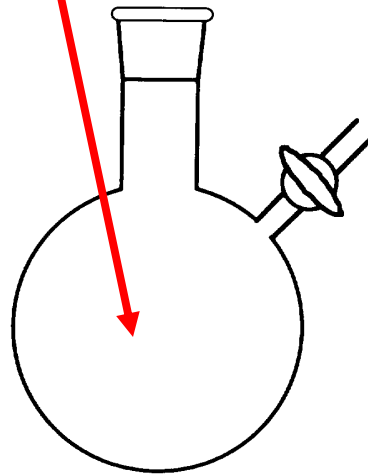
$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

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

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

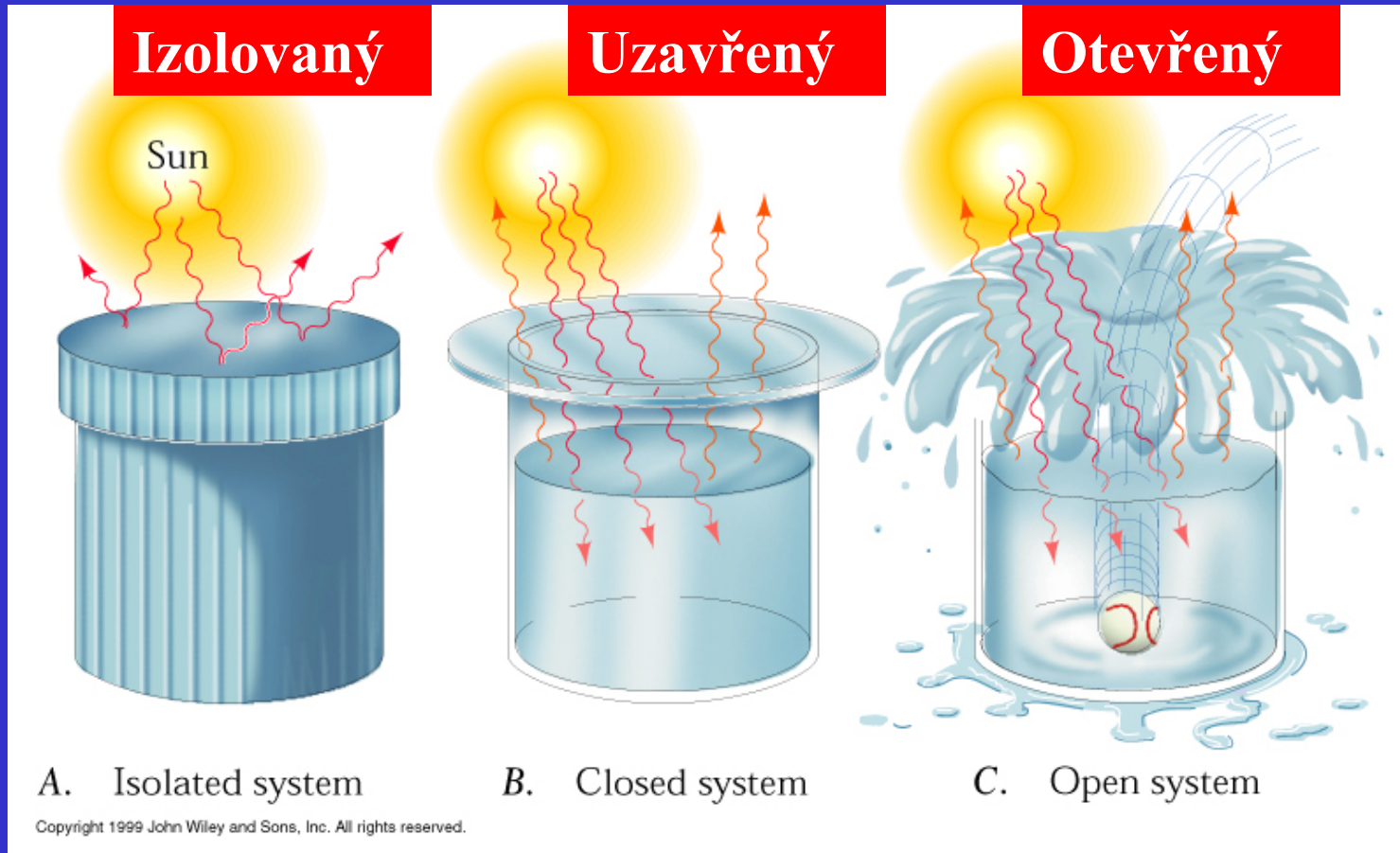
Vesmír, systém, okolí

Vesmír = systém (soustava) + okolí



Systém = část vesmíru izolovaná od nekontrolovaných vlivů z vnějšku

Izolovaný, uzavřený, otevřený systém



Vyměňuje se: Nic

Energie

Energie a hmota

Termodynamické děje

Izotermický konstantní teplota $dT = 0$

Izobarický konstantní tlak $dp = 0$

Izochorický konstantní objem $dV = 0$

Adiabatický nevyměňuje se teplo $dQ = 0$

Diatermický vyměňuje se teplo $dQ \neq 0$

Popis systému

***Extenzivní veličiny**: závisí na příspěvcích od jednotlivých částí soustavy, jsou **aditivní** - hmotnost, elektrický 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

Teplo, teplota, kalorimetrie

Měření tepla pomocí změny teploty

$$Q = C \times \Delta T$$

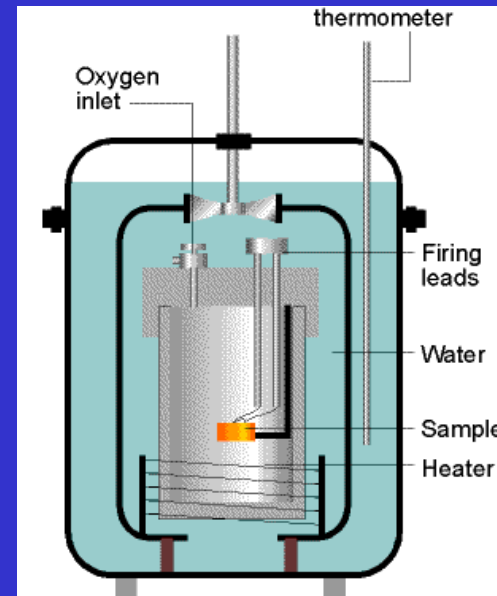
$C =$ tepelná kapacita $\Delta T = Q / C$

$$Q = m \times c_s \times \Delta T$$

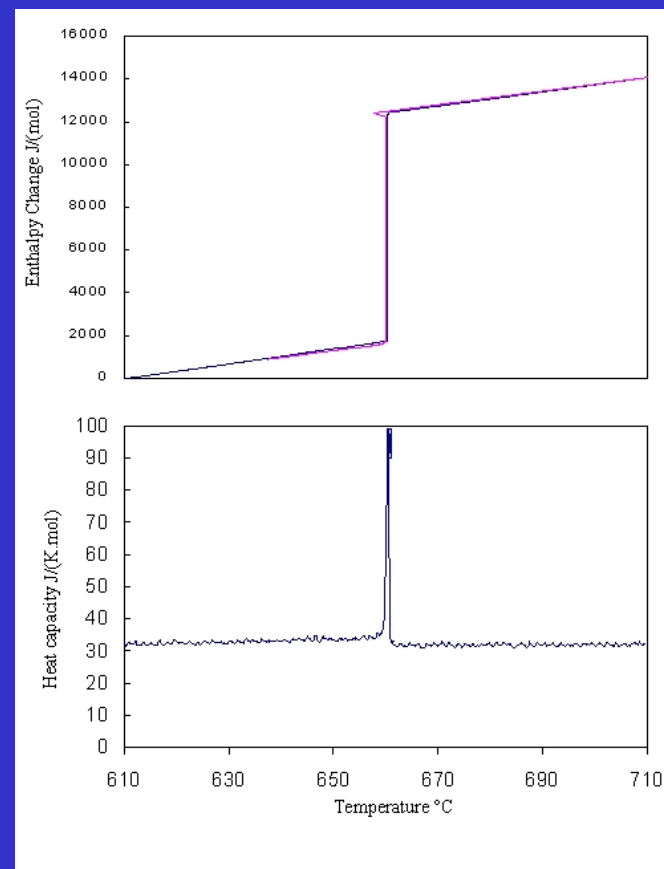
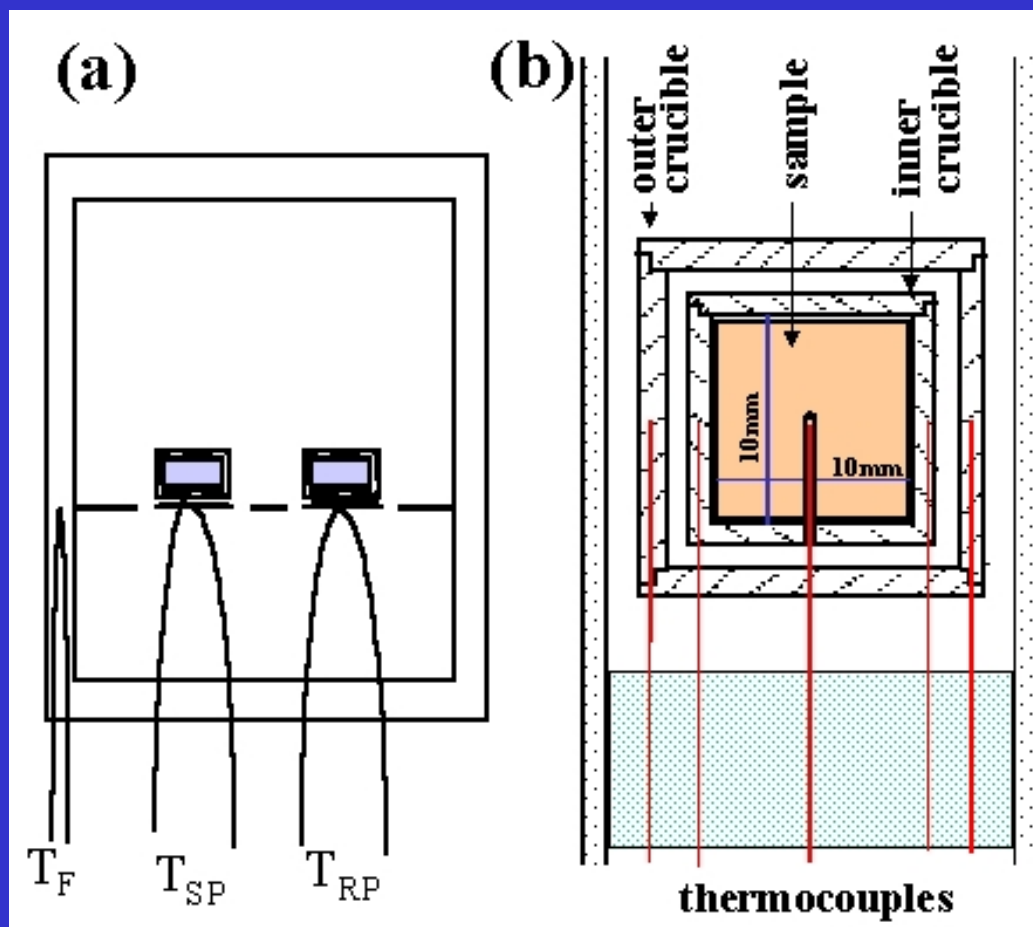
$c_s =$ specifické teplo = množství tepla potřebné k ohřátí 1 g látky o 1 K bez fázové přeměny [$\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$]

$c_M =$ specifické molární teplo [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]

$$c_M = M c_s$$



DSC Diferenční skenovací kalorimetrie



Dulong-Petitovo pravidlo

1819 P. L. Dulong (NCl₃), A. T. Petit – specifické teplo (c_s) velmi různé hodnoty pro různé látky, ALE

specifické molární teplo c_M je přibližně konstantní pro různé látky

$$c_M = 3R = 24.94 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Pro prvky s $A > 35$, pro normální a vysoké teploty

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

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

$$c_s = \frac{c_M}{M}$$

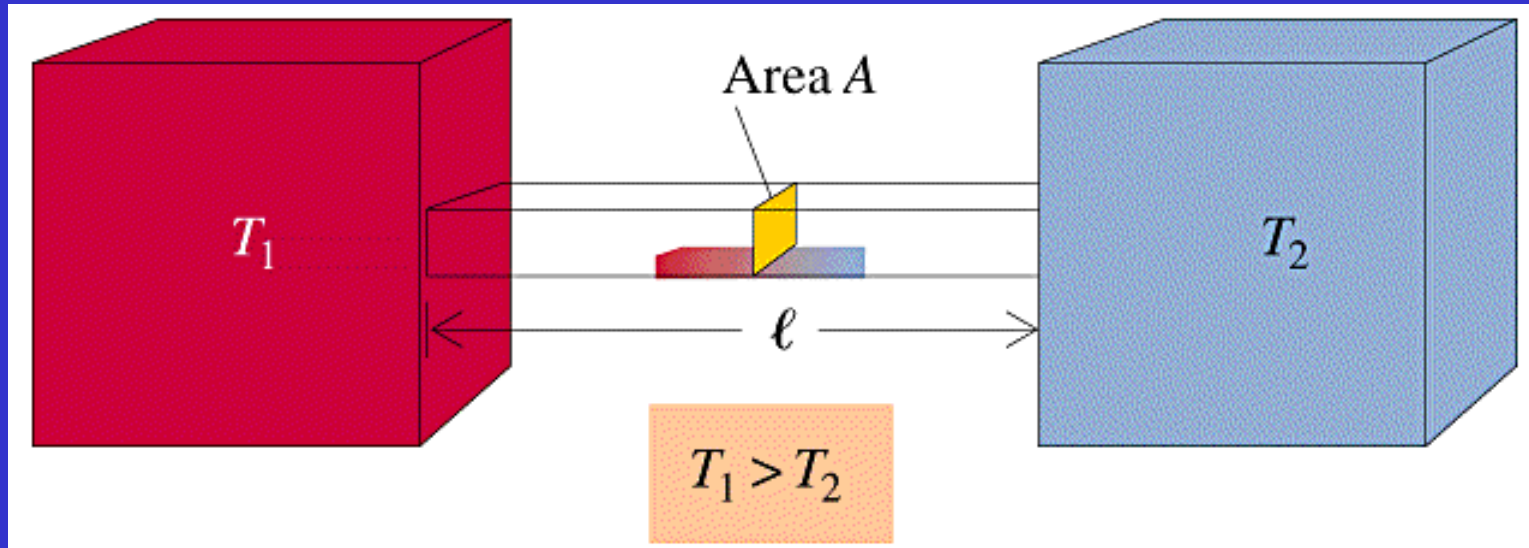
Nultá věta (zákon) TD

Jsou-li dvě různá tělesa A a B v tepelné rovnováze (mají stejnou teplotu) s tělesem třetím C, potom jsou v rovnováze i navzájem.

$$T_A = T_C \text{ a } T_B = T_C \quad \text{pak} \quad T_A = T_B$$

Každá soustava, která se od jistého okamžiku nachází v neměnných vnějších podmínkách, nutně dospěje do stavu termodynamické rovnováhy. Tento stav se pak již nemění (nezměníme-li vnější podmínky).

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

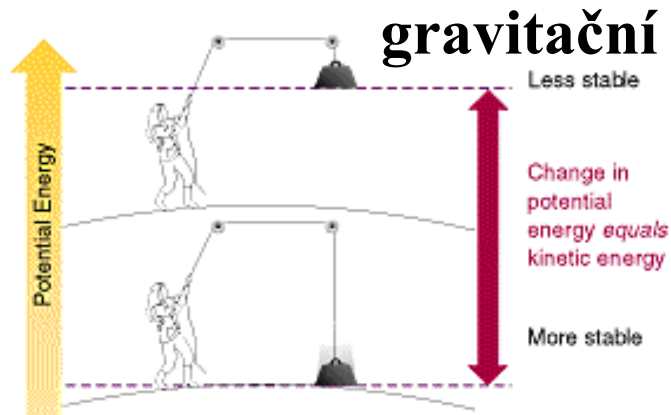
Kinetická a potenciální energie

Kinetická energie E_k – pohybová, aktivní, koná práci,

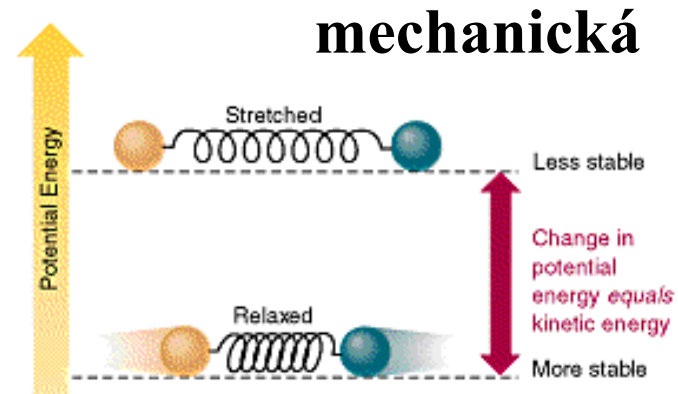
$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

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

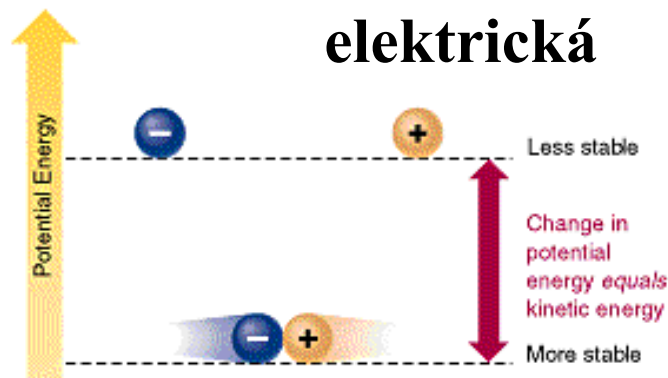
Kinetická a potenciální energie



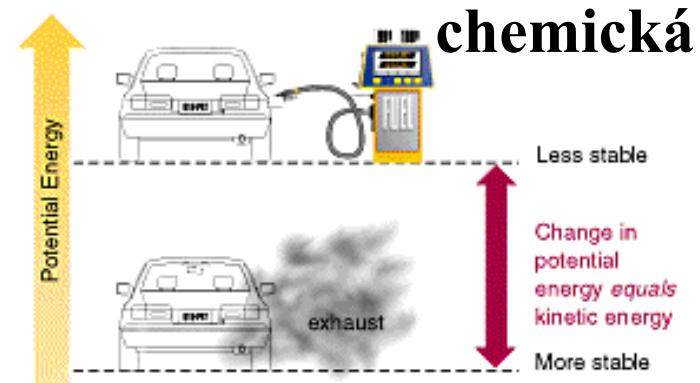
A A gravitational system. The E_p gained when a weight is lifted is converted to E_k as the weight falls.



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.



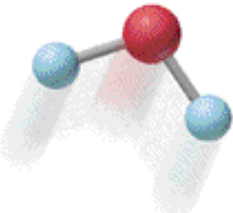
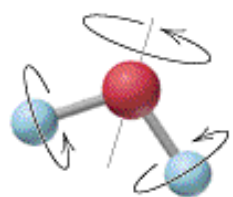
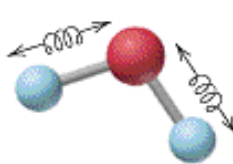
C A system of oppositely charged particles. The E_p gained when the charges are separated is converted to E_k as the attraction pulls them together.



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.

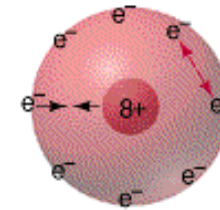
Kinetická a potenciální energie

Kinetická

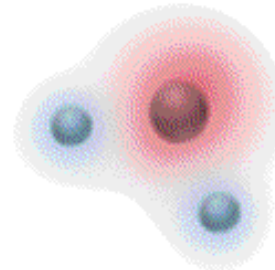
<p>E_k (translation) Energy due to motion of molecule through space</p>	
<p>E_k (rotation) Energy due to motion of each atom around its center of mass</p>	
<p>E_k (vibration) Energy due to back-and-forth motion of each pair of atoms</p>	

A Contributions to kinetic energy (E_k)

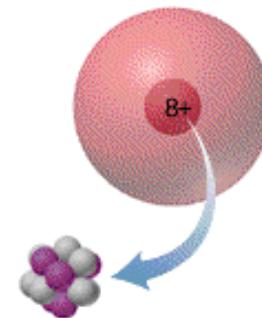
E_p (atom)
Energy due to attraction between nucleus and electrons; repulsion between electrons



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



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



B Contributions to potential energy (E_p)

Potenciální

Elektronová
(e-j a e-e
uvnitř atomu)

Vazebná
(valenční e v
molekulách)

Jaderná

Translační

Rotační

Vibrační

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 – velmi rozdílné velikosti

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

$E(\text{elektronová})$

100 kJ mol^{-1}

UV a viditelná

$E(\text{vibrační})$

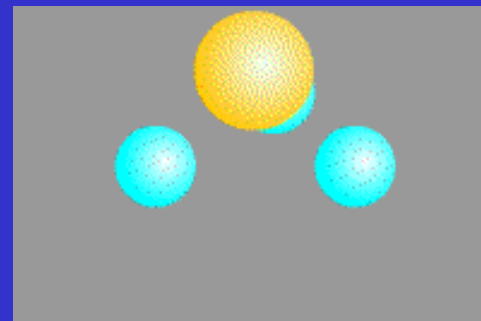
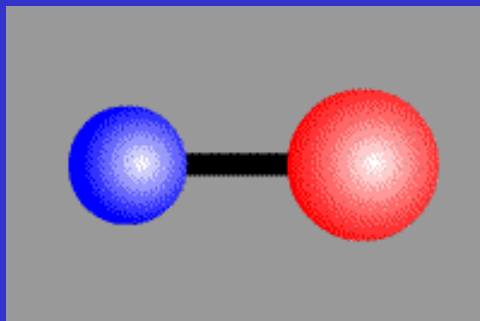
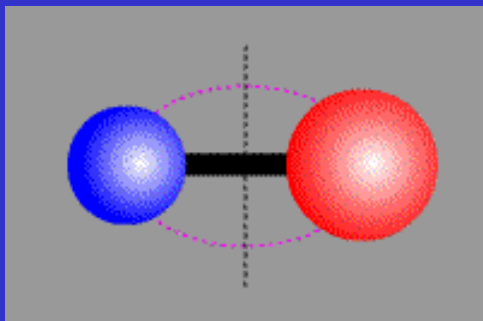
$1.5 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$

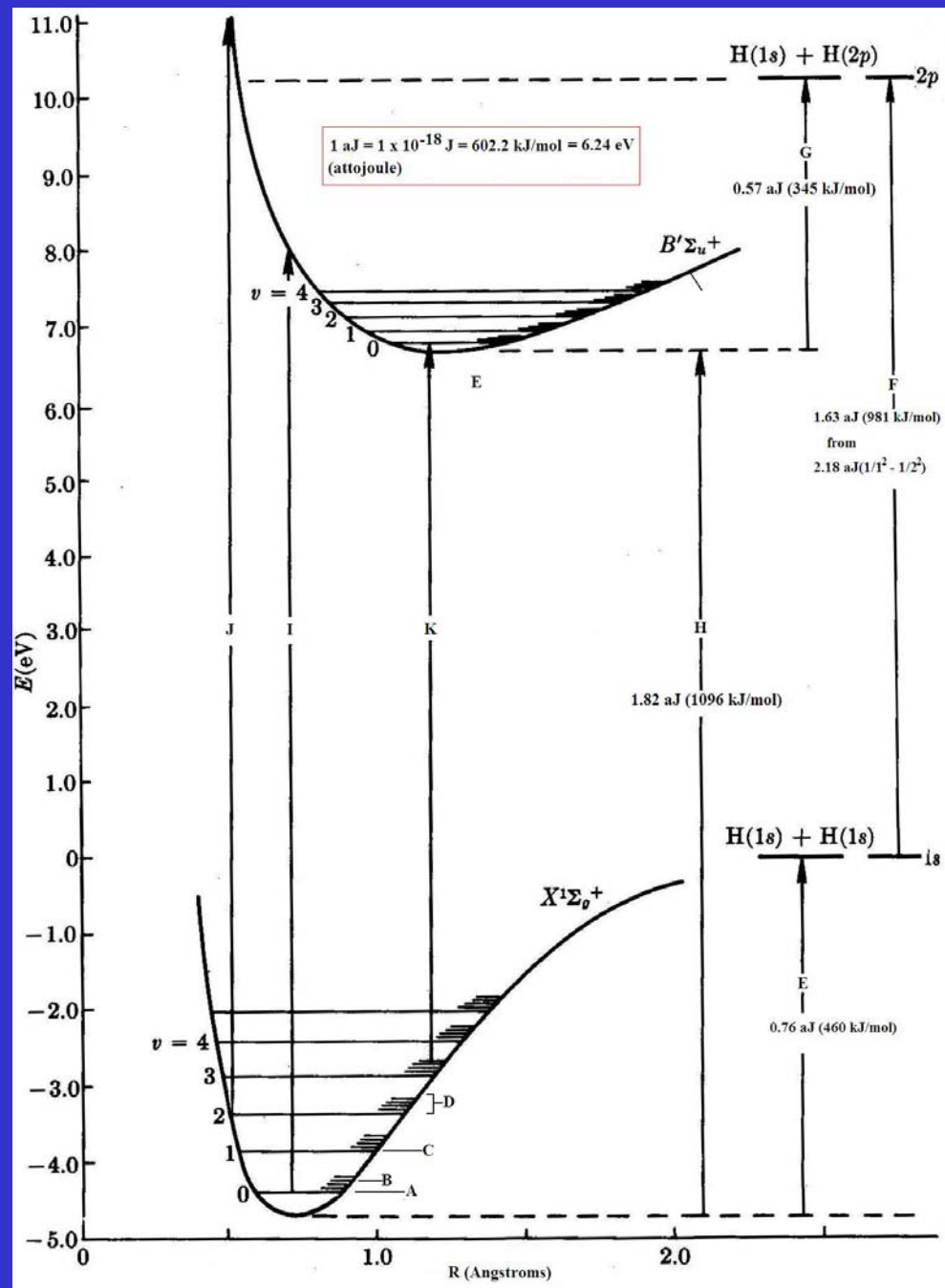
Infračervěná

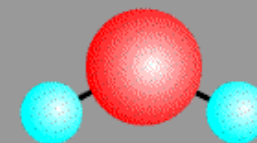
$E(\text{rotační})$

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

Mikrovlnná a daleká IČ







Energetické stavy – vibrační hladiny

Kvantování vibrační energie

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

v = vibrační kvantové číslo

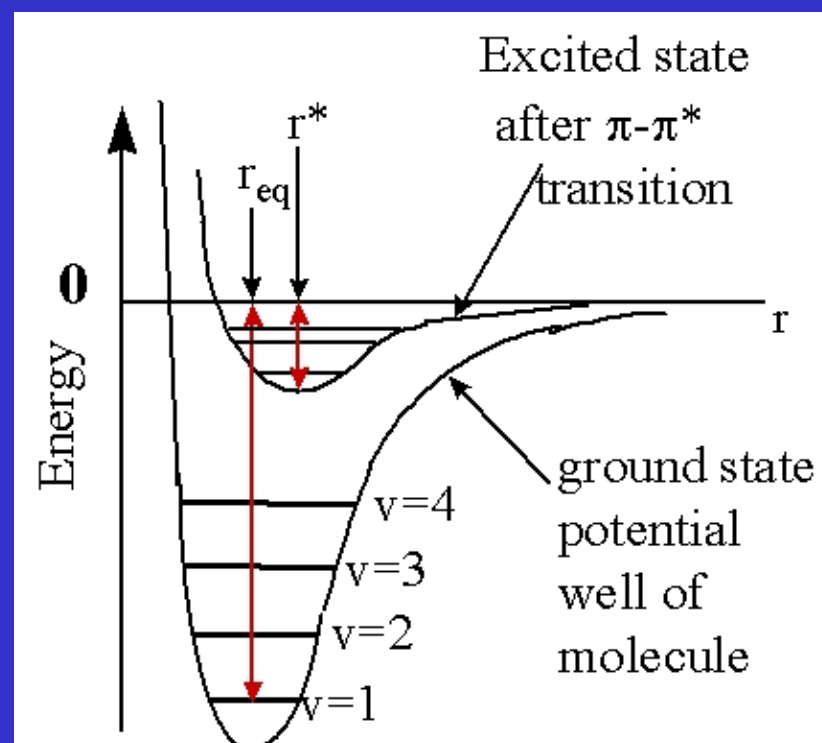
Výběrové pravidlo $\Delta v = \pm 1$

Energie nulového bodu:

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

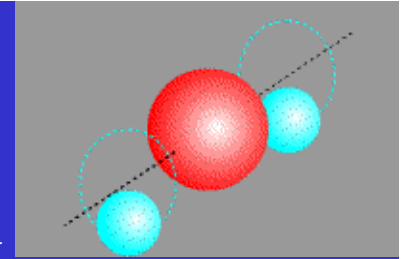
$$\text{H}_2 \quad E(\text{disoc}) = 432 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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



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

Energetické stavy – rotační hladiny



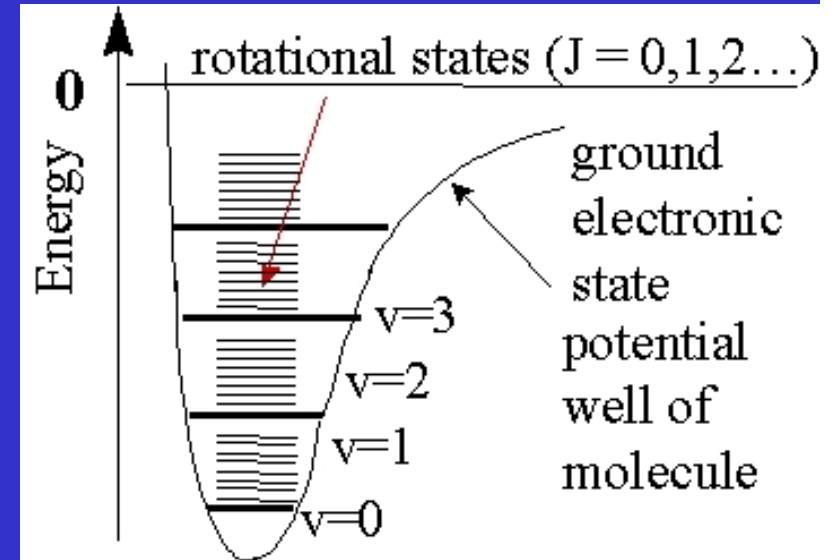
Kvantování rotační energie

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

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

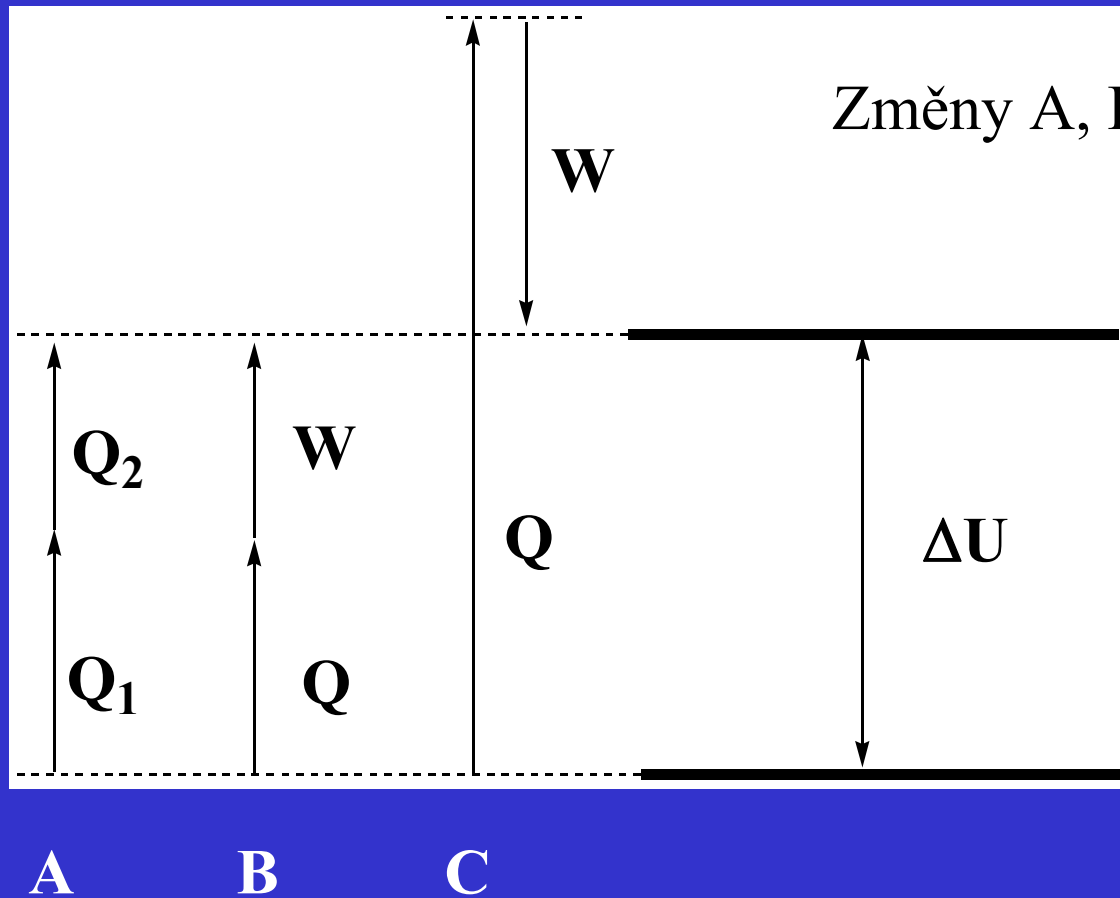
Změny U lze měřit při výměně:

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



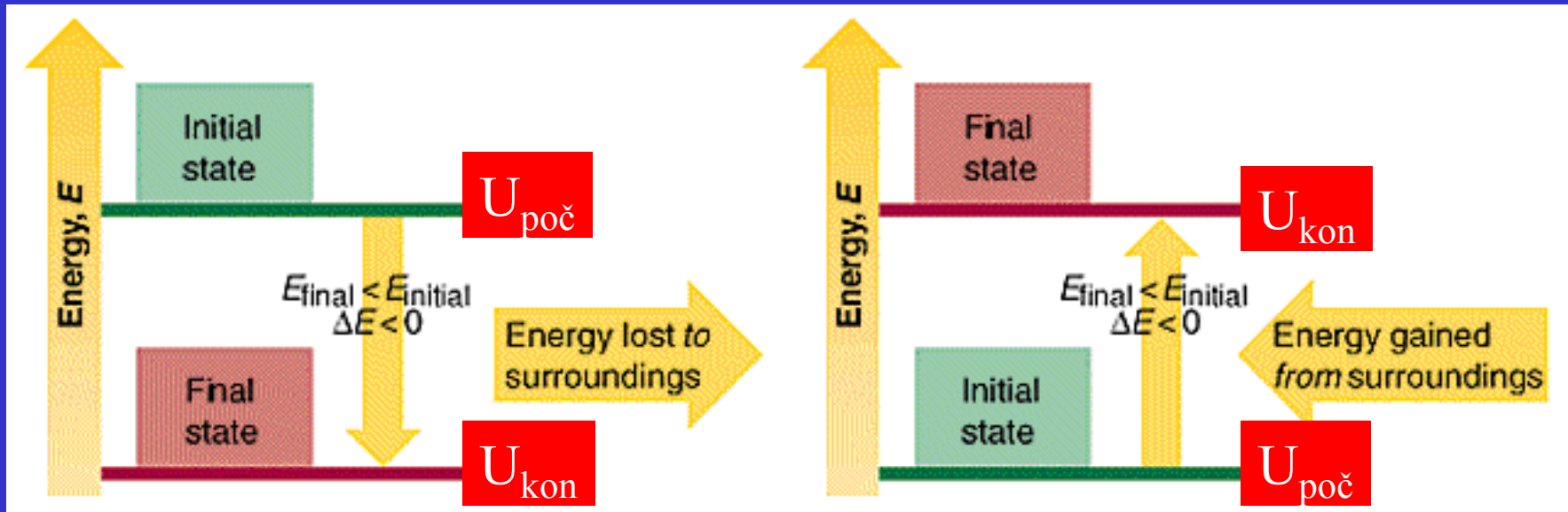
Změny A, B, C způsobí stejnou ΔU

U_{kon}

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

$U_{\text{poč}}$

Výměna energie (tepla Q, práce W,...)



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

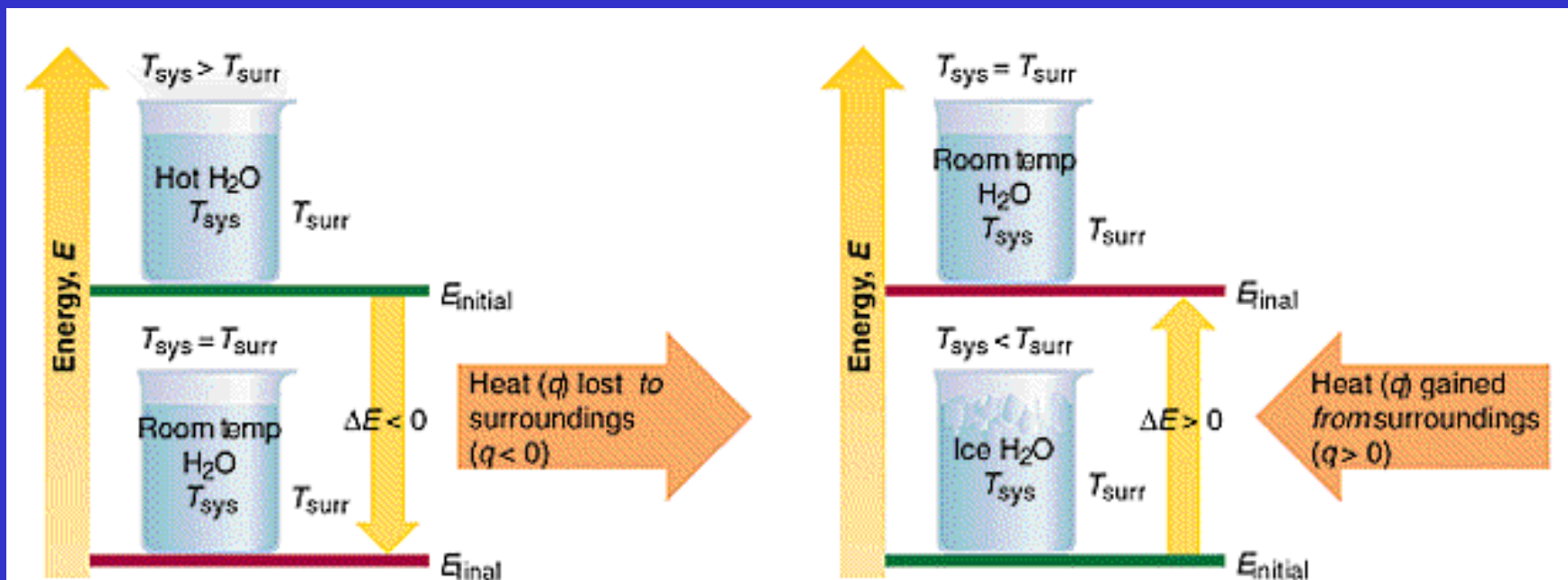
Energie uvolněna do okolí

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

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

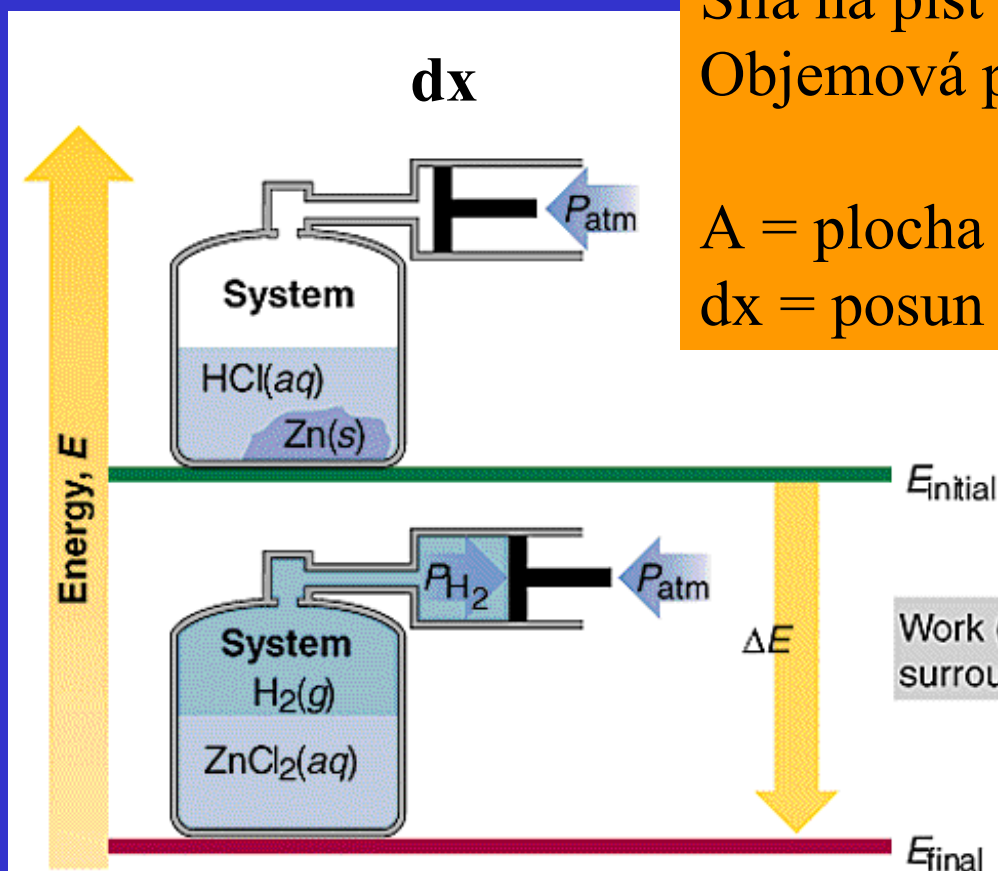
Objemová práce, W

Síla na píst $F = p \times A$

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

A = plocha pístu

dx = posun pístu $dV = A \times dx$



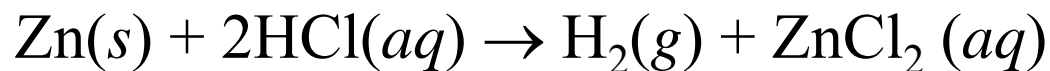
Práce vykonaná $-W$ ($W < 0$)

Expanze plynu $dV > 0$

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

Práce přijatá $+W$ ($W > 0$)

Stlačení plynu $dV < 0$



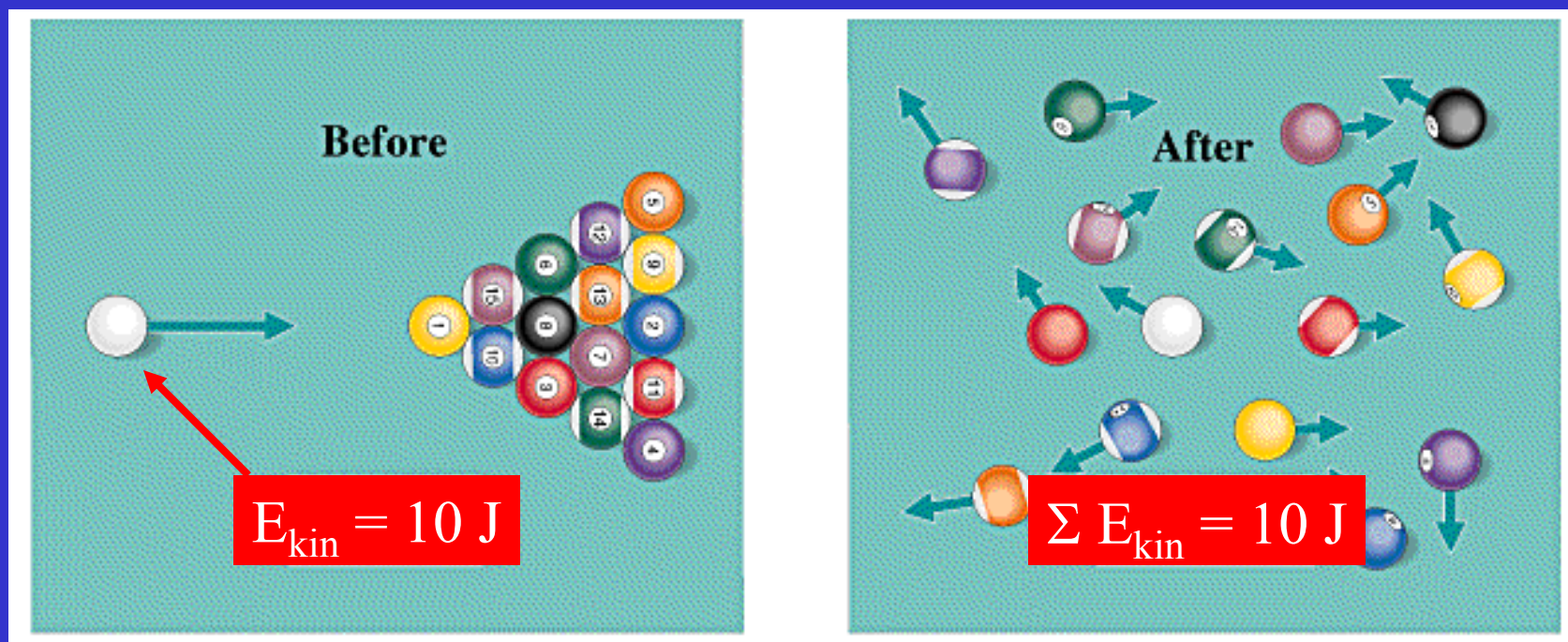
První věta (zákon) TD

Zákon zachování energie

Energie se nevytváří ani nemizí

Celková energie vesmíru je konstantní

Jeden druh energie se přeměňuje na jiný



První věta (zákon) TD

$$\Delta U = Q + W$$

Ekvivalence práce a tepla

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

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 $+Q$ ($Q > 0$)

$$\Delta U = Q - W$$

Změna vnitřní energie soustavy ΔU se rovná součtu
dodaného tepla Q a vykonané práce W

Reakční teplo při konstantním objemu, 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 ΔU

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

Reakční teplo při konstantním tlaku, Q_p

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

$$\Delta U = Q_p - p \Delta V \quad \text{vykonaná objemová práce}$$

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

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

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

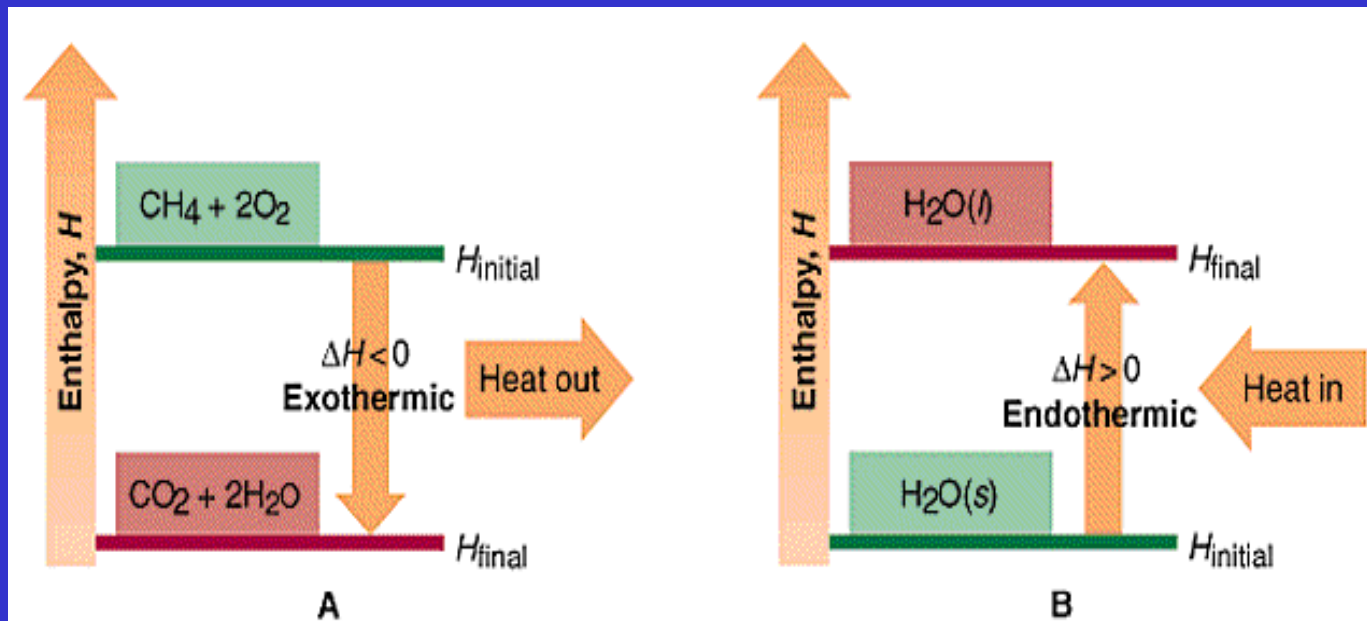
Exothermní a endothermní děje

Exothermní děj

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

Endothermní 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

$$T_{\text{st}} = 298.15 \text{ K}$$

$$p_{\text{st}} = 100000 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \quad (\text{dříve } p_{\text{st}} = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa})$$

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

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:

$$H^0 = 0$$

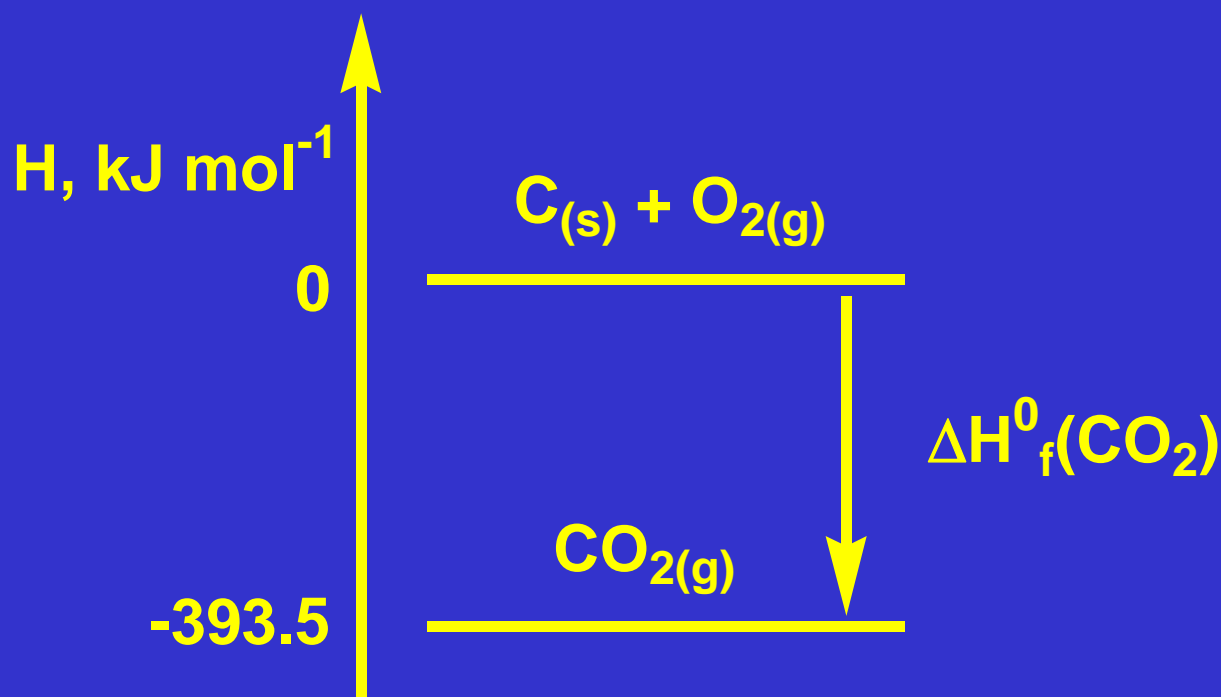
při standardním stavu ($T = 298.15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$)

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 $\Delta H^0_{\text{sluč}}$ [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 slučovacích enthalpií pro reakci

Reaktanty \rightarrow Produkty

$$\Delta H^0_r = \sum n_{\text{prod}} \Delta H^0_{\text{sluč}} (\text{Prod}) - \sum n_{\text{vých}} \Delta H^0_{\text{sluč}} (\text{Reakt})$$

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 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



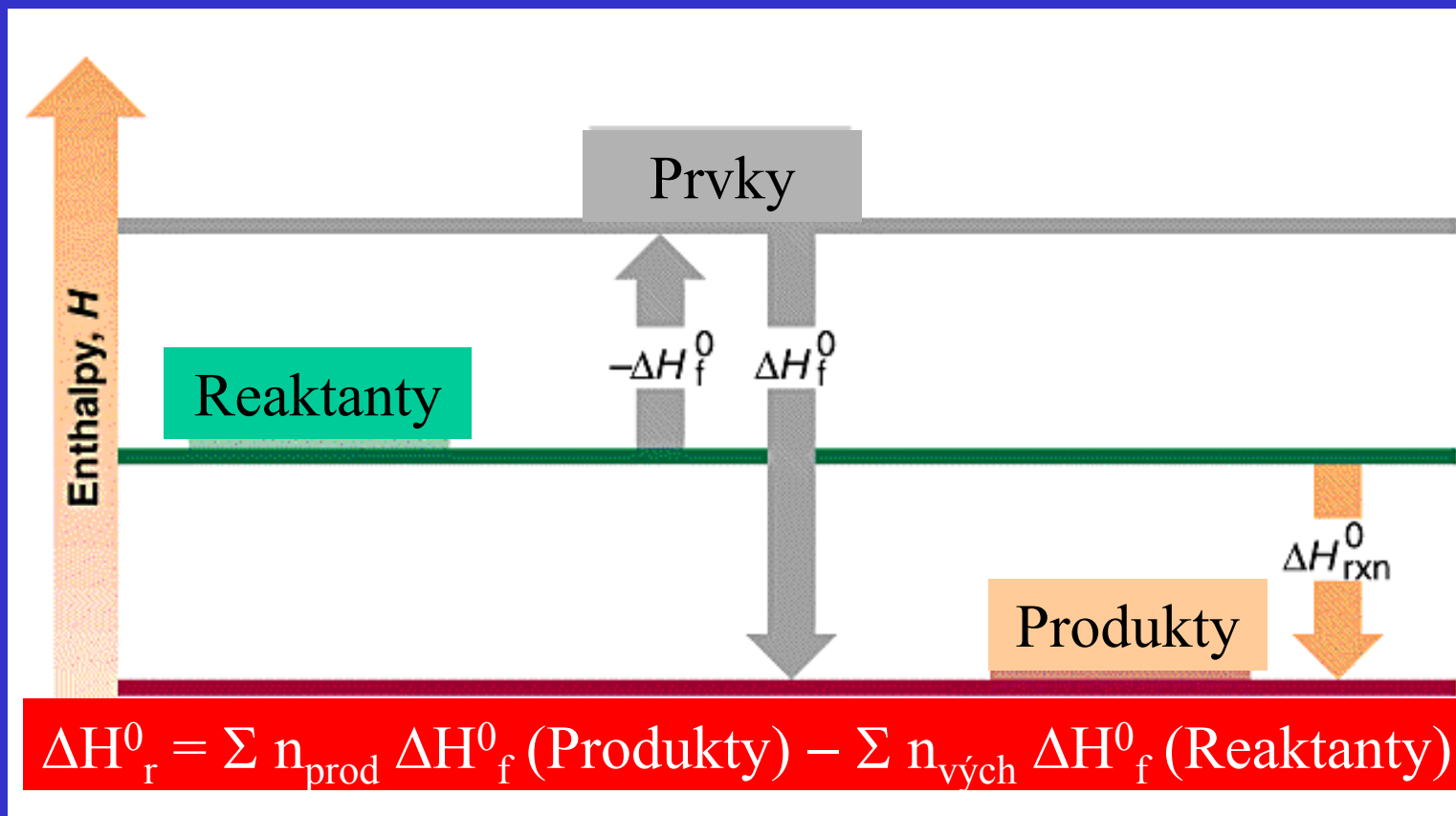
KOH(s)	-424.7 kJ mol ⁻¹
CO ₂ (g)	-393.5 kJ mol ⁻¹
K ₂ CO ₃ (s)	-1150.18 kJ mol ⁻¹
H ₂ O(g)	-241.82 kJ mol ⁻¹

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

$$\Delta H = [1\text{mol}(-1150.18 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1\text{mol}(-241.82 \text{ kJ mol}^{-1})] - [2\text{mol}(-424.7 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1\text{mol}(-393.5 \text{ kJ mol}^{-1})]$$

$$= -149.1 \text{ kJ}$$

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

Reakční enthalpie závisí na skupenství reaktantů



Reakční enthalpie, ΔH^0_r

Obrácená reakce má opačné znaménko ΔH :

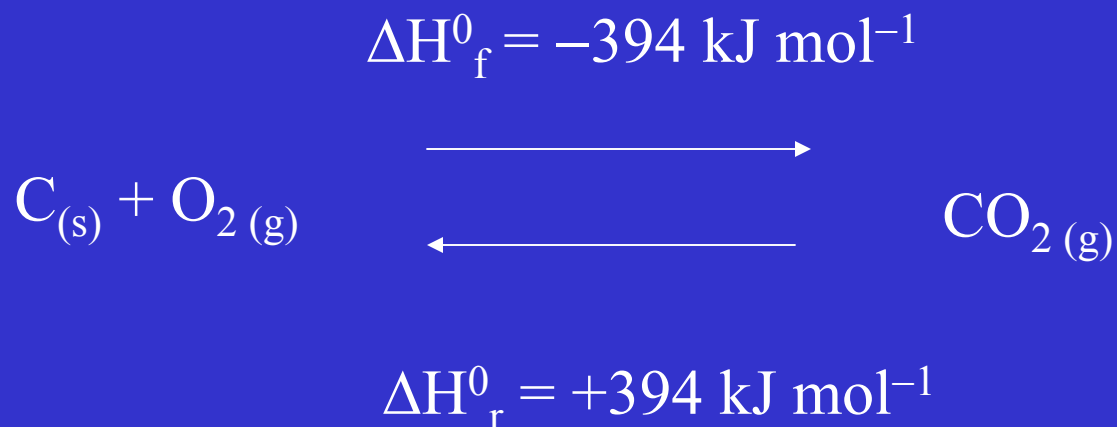
(První Hessův zákon nebo Lavoisier-Laplaceův zákon)



Hesovy zákony

První Hessův zákon nebo Lavoisier-Laplaceův zákon

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

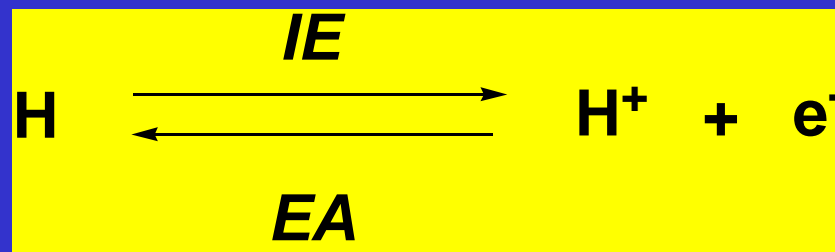


Germain Henri Hess
(1802 - 1850)

Hesovy zákony

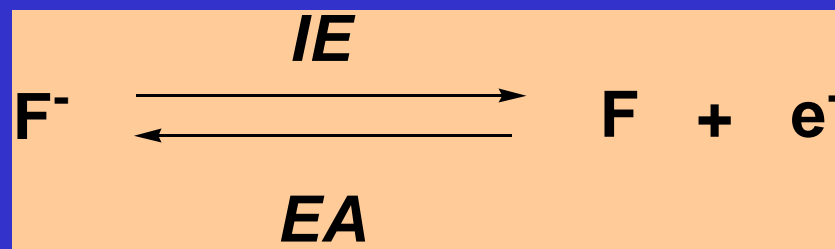
Ionizační energie H

Elektronová afinita H⁺



Elektronová afinita F

Ionizační energie F⁻



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



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

Reakční enthalpie, ΔH^0_r

Lze vypočítat:

2) z vazebných enthalpií ΔH^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

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

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.

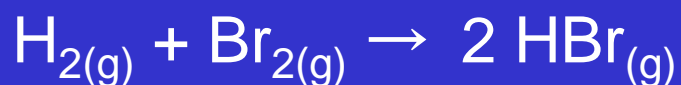
Při tvorbě vazby se odpovídající energie uvolňuje.



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

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

Vazebná energie pro diatomické molekuly



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

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

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

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

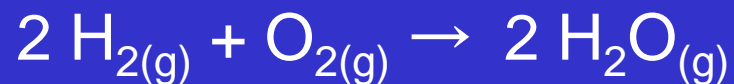
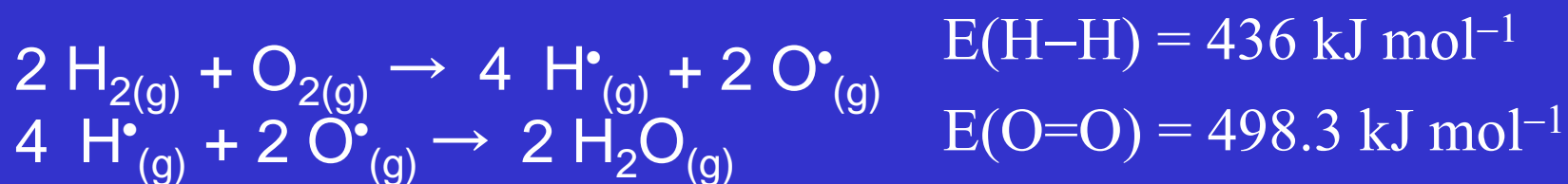
Energie spotřebovaná
na přetržení vazeb

Energie uvolněná
při tvorbě vazeb

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

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

Vazebná energie pro polyatomické molekuly



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

Celková enthalpie souhlasí – obě vazby O-H přetrženy⁵⁰

Vazebná energie pro polyatomické molekuly



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



Vazebná energie pro polyatomické molekuly



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



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

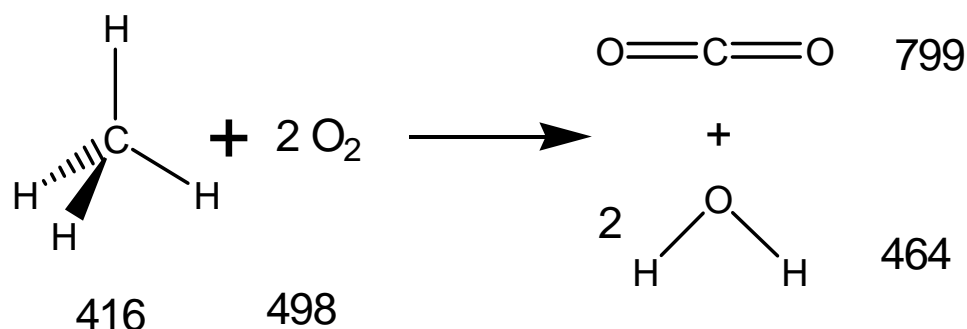
$$1663/4 = 416 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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



$$\begin{aligned} E(\text{C-H}) &= 416 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E(\text{O=O}) &= 498 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E(\text{C=O}) &= 799 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E(\text{O-H}) &= 464 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$



Tepelné zabarvení reakce



ΔH_f^0 kJ mol⁻¹

CH₄(g) : -102

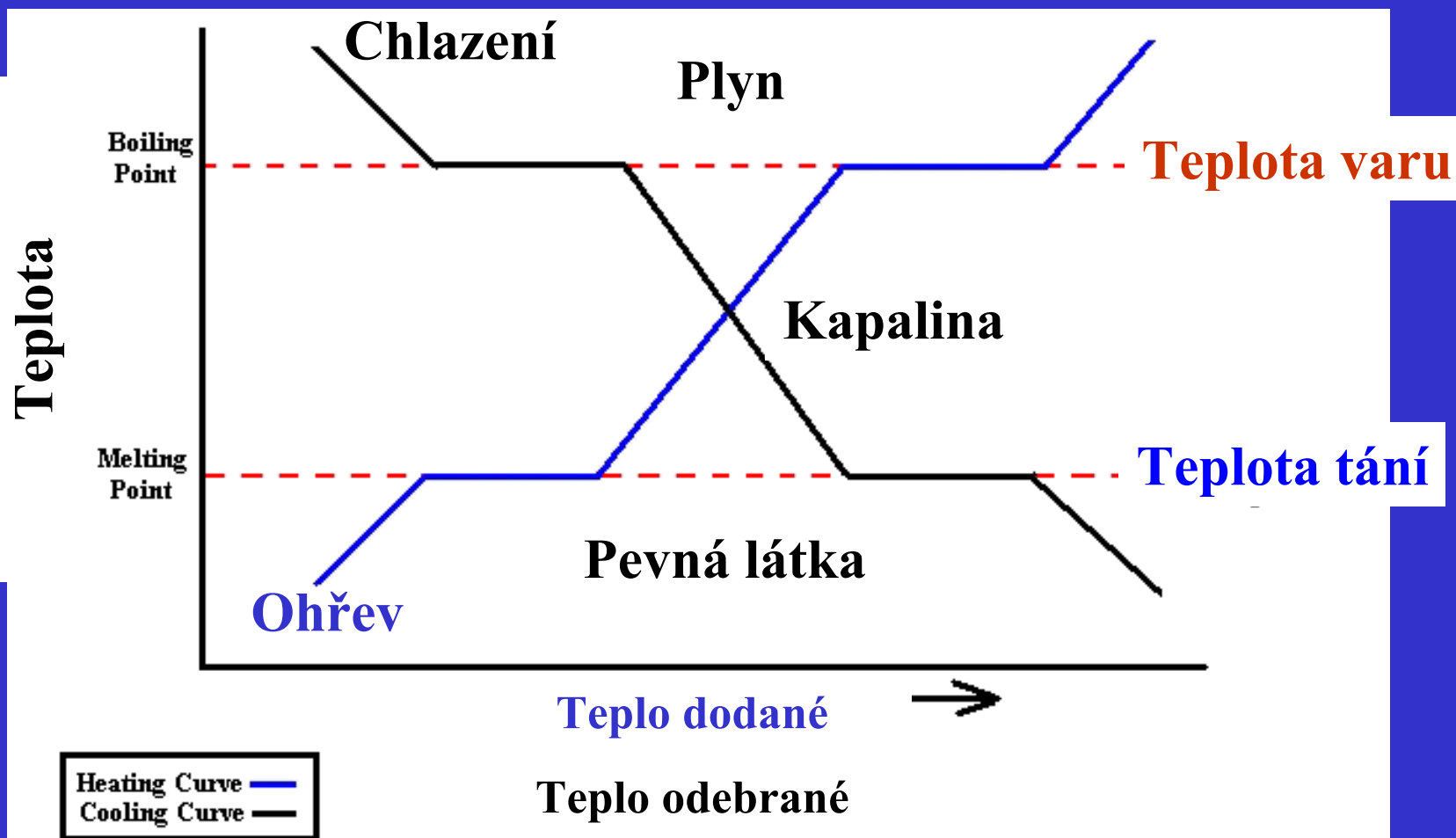
O₂(g): 0

CO₂(g): -393

H₂O(g): -242

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

Enthalpie při fázových přeměnách



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

