

Geochemie exogenních procesů

2.

Termodynamika

Energie, teplo a entropie

Úvodní otázka

- Sestavte ve dvojicích definice co nejvíce z následujících pojmů:

Energie

Práce

Teplota

Teplo

Vnitřní energie

Entalpie

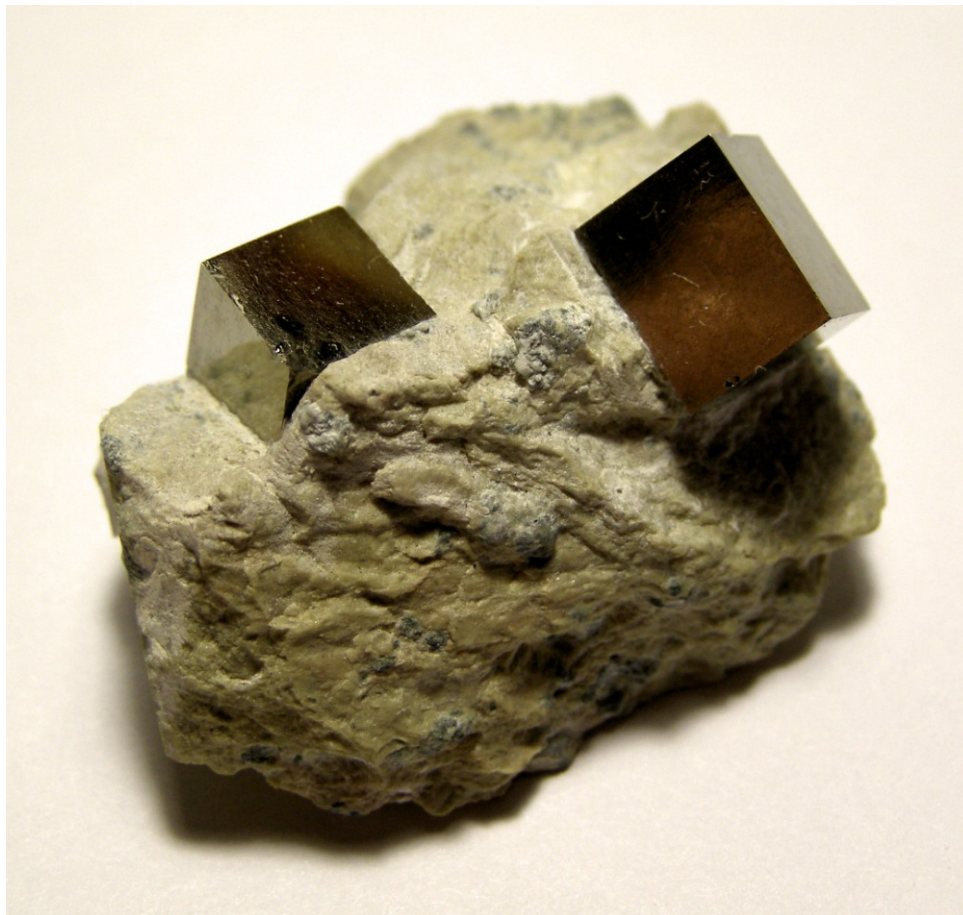
Reakční teplo

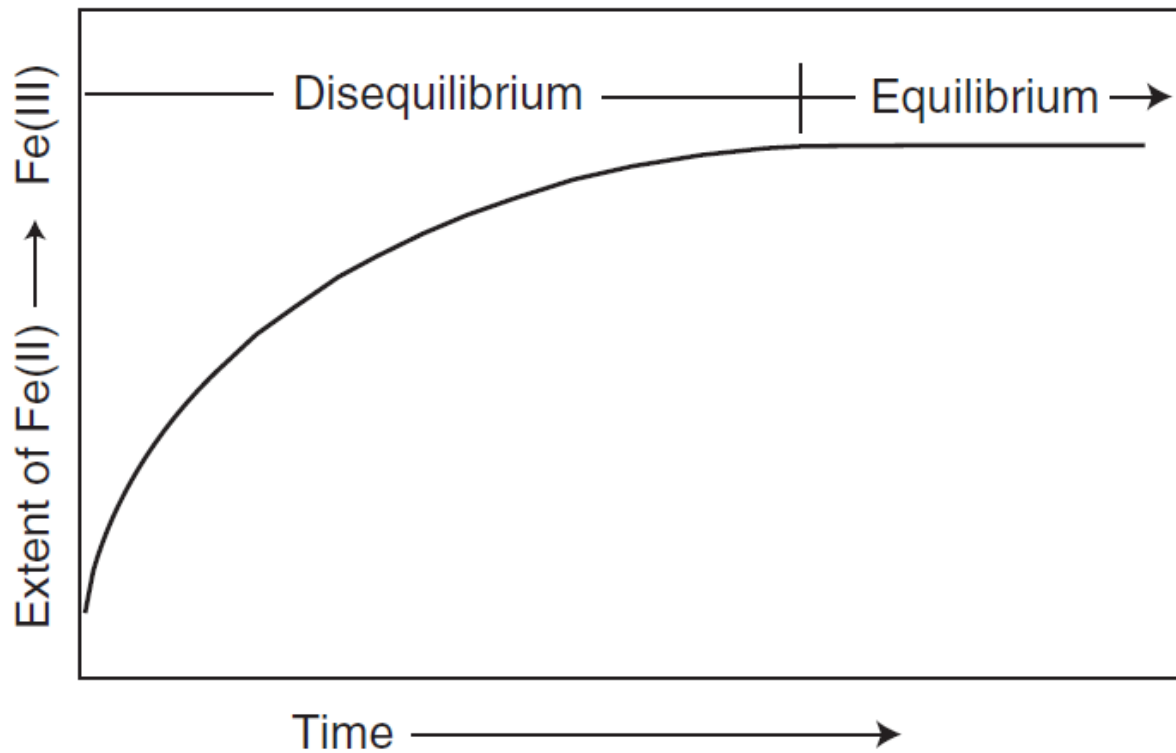
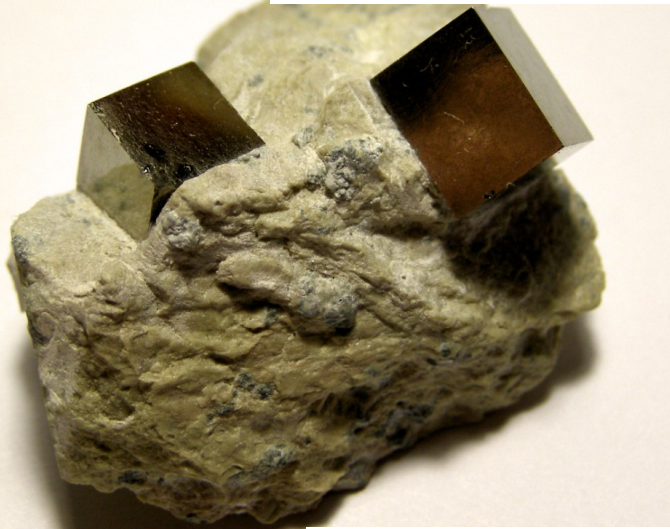
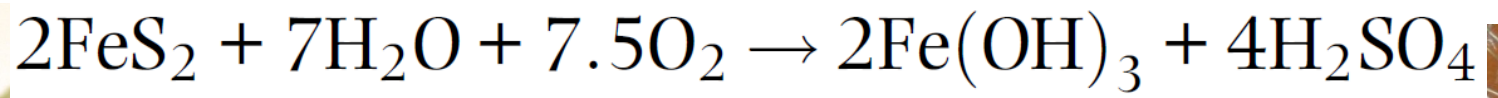
Entropie

Neuspořádanost

System

Rovnováhy

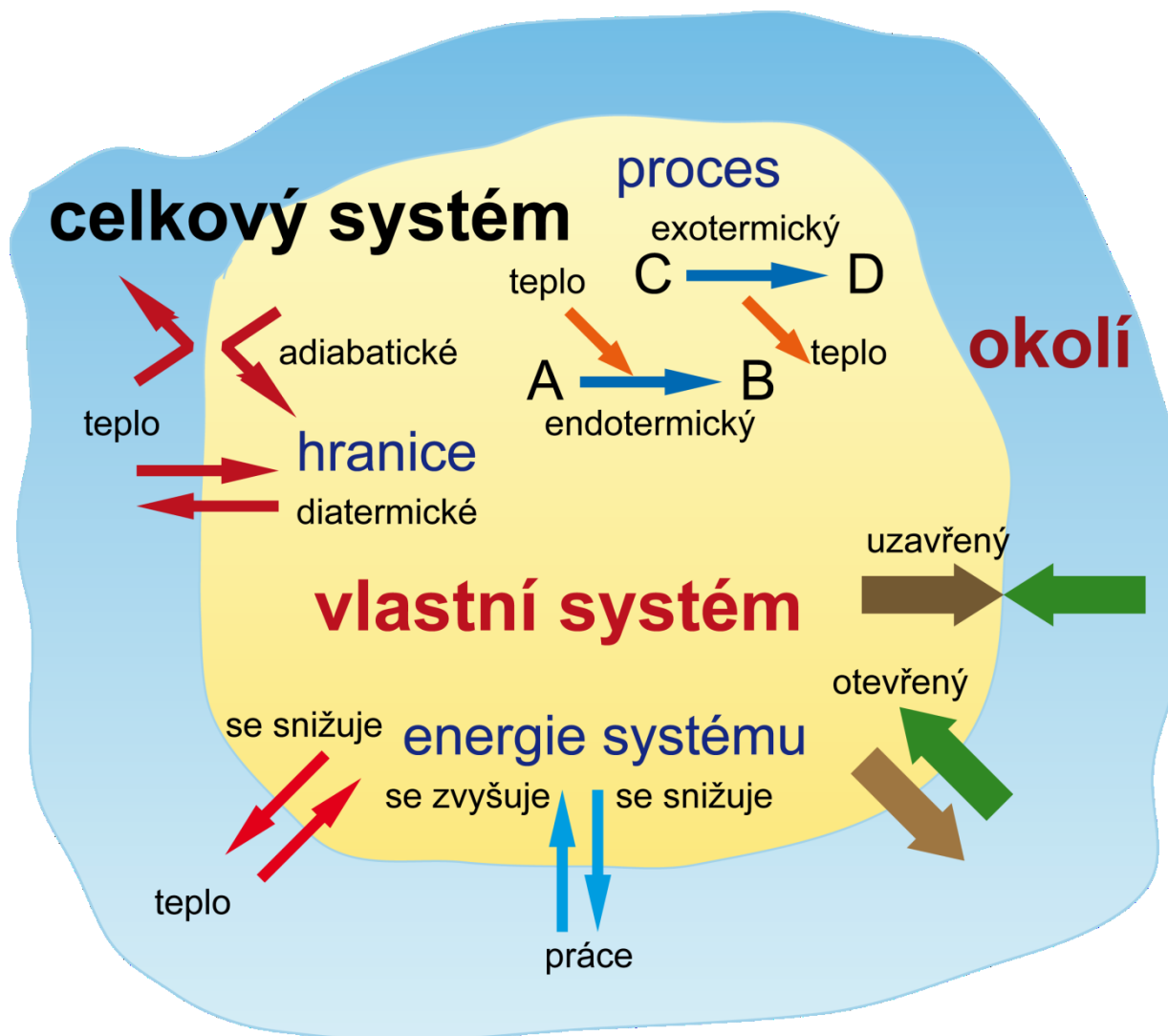




Termodynamika

- Termodynamika je použitelná pouze pro posouzení rovnovážných stavů.
- Není možné aplikovat, pokud reakce probíhá.
- Představujeme si reakce jako řadu na sebe navazujících rovnováh, vzdálených od sebe nekonečně málo.
- Můžeme tak zjistit například samovolné směry reakcí.

Fyzikální systém



Otázka

- Jsou následující systémy **otevřené** nebo **uzavřené**?
A do jaké míry? Vysvětlete proč.
 - a) Člověk
 - b) Pneumatika jízdního kola
 - c) Lednice
 - d) Planeta Země

Specie, složky a fáze

- Součásti systému
- Specie = chemická entita
- Fáze = fyzikálně separovatelná část systému
- Složka = ulehčují vyjádření částí systému
 - Minimální počet složek je dán vztahem $c = n - r$
 - c – složky; n – počet specií; r – počet nezávislých reakcí mezi speciemi

Karbonátový systém

- Kolik složek potřebujeme k popisu systému složeného z CO_2 rozpuštěného ve vodě?

Karbonátový systém

- Kolik složek potřebujeme k popisu systému složeného z CO₂ rozpuštěného ve vodě?
 1. Autoprotolýza vody
 - $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$
 2. Rozpuštění CO₂ ve vodě
 - $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$
 3. Disociace kyseliny uhličitě do prvního stupně
 - $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
 4. Disociace kyseliny uhličitě do druhého stupně
 - $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

Karbonátový systém

- Specie: H^+ , OH^- , H_2O , $\text{CO}_2(\text{g})$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}
- Stačí tři složky – např. $\text{CO}_2(\text{g})$, H_2O a H^+

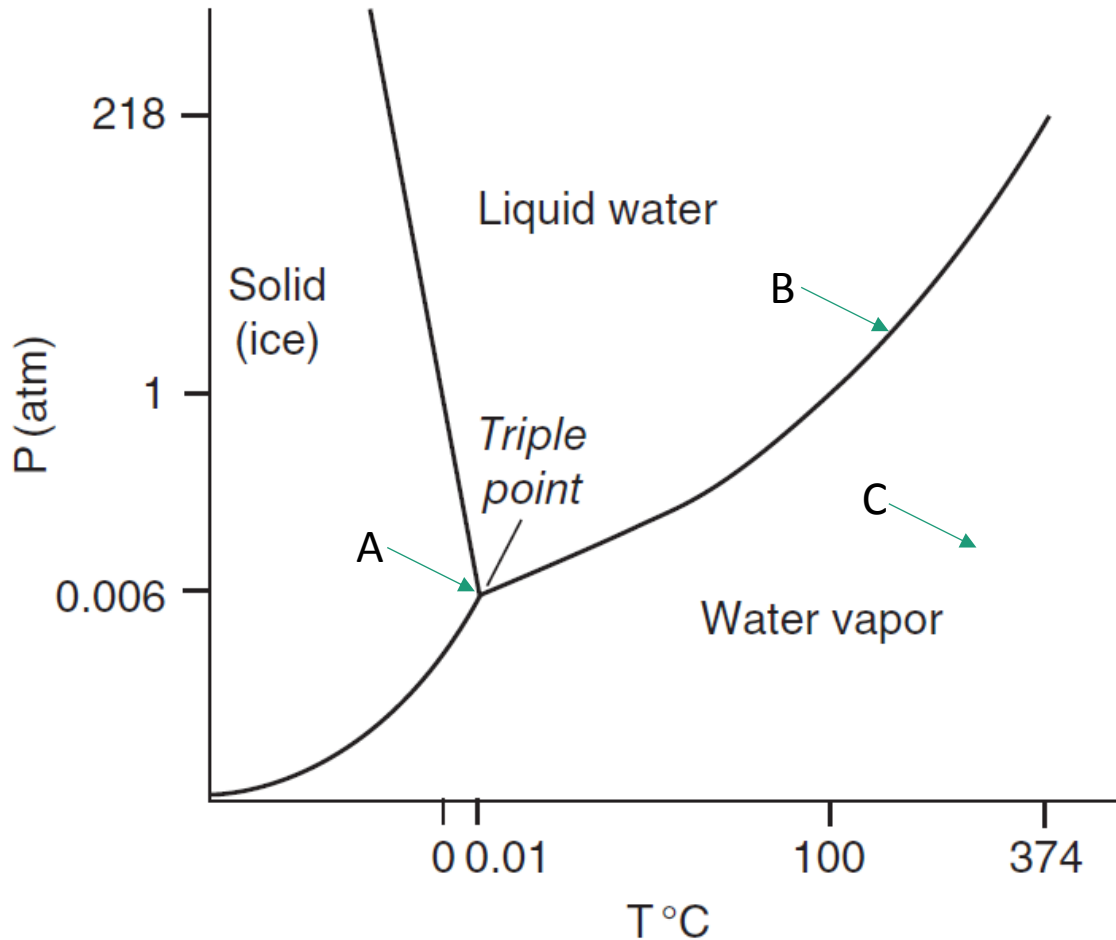
Stupně volnosti

- Proveditelné změny systému (obv. P a V), bez změny jeho stavu

$$F = C - P + 2$$

- F ... stupně volnosti
- C ... složky
- P ... fáze

Fázový diagram pro vodu



Kolik stupňů volnosti má systém v bodech A, B a C?

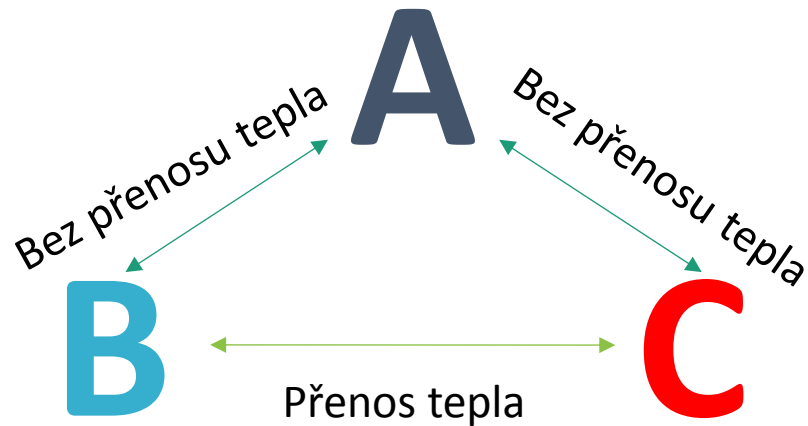
Nultý termodynamický zákon

„Pokud se teplota tělesa A rovná teplotě tělesa B a teplota tělesa B se rovná teplotě tělesa C, pak se teplota tělesa A rovná teplotě tělesa C.“

- Znamená, že můžeme porovnávat teploty dvou různých látek pomocí látky třetí (teploměr).
- Univerzální vyjádření a měření teploty je umožněno nultým termodynamickým zákonem.

Kdyby neplatil?

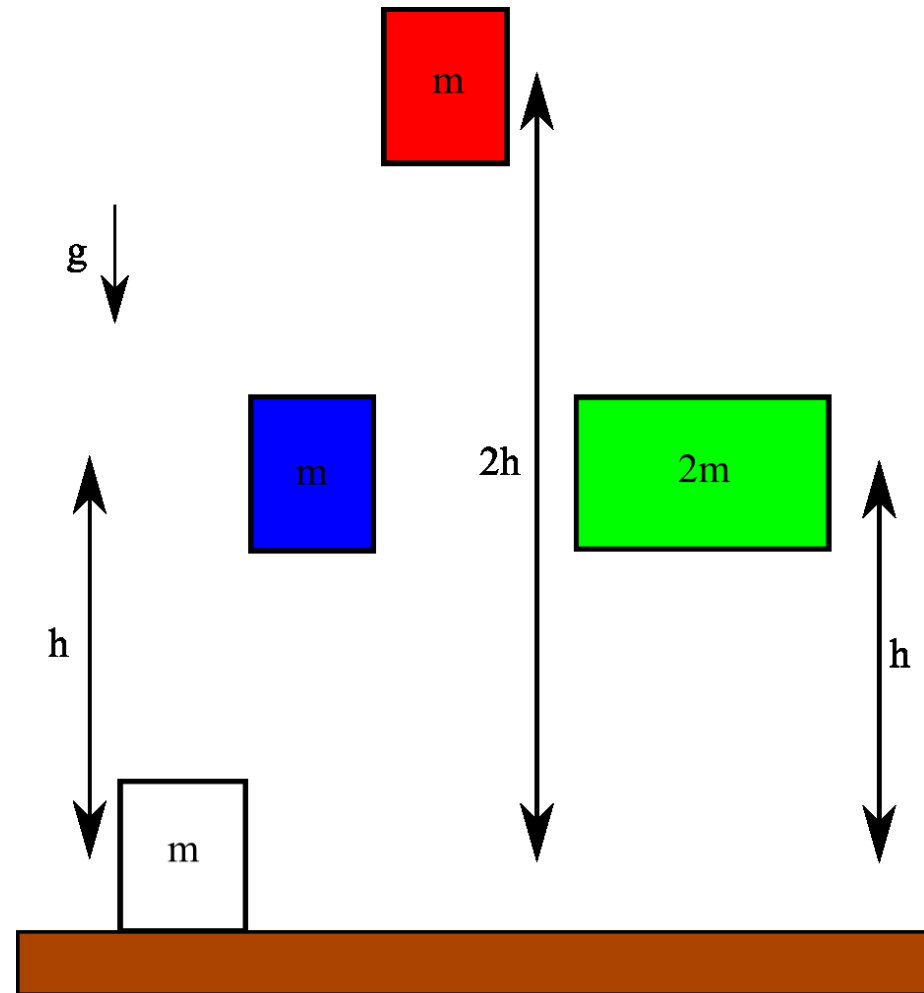
- Nultý zákon vypadá banálně, ale co kdyby neplatil?



- Taková situace vylučuje existenci univerzální teplotní stupnice – různé stupnice pro různé objekty!

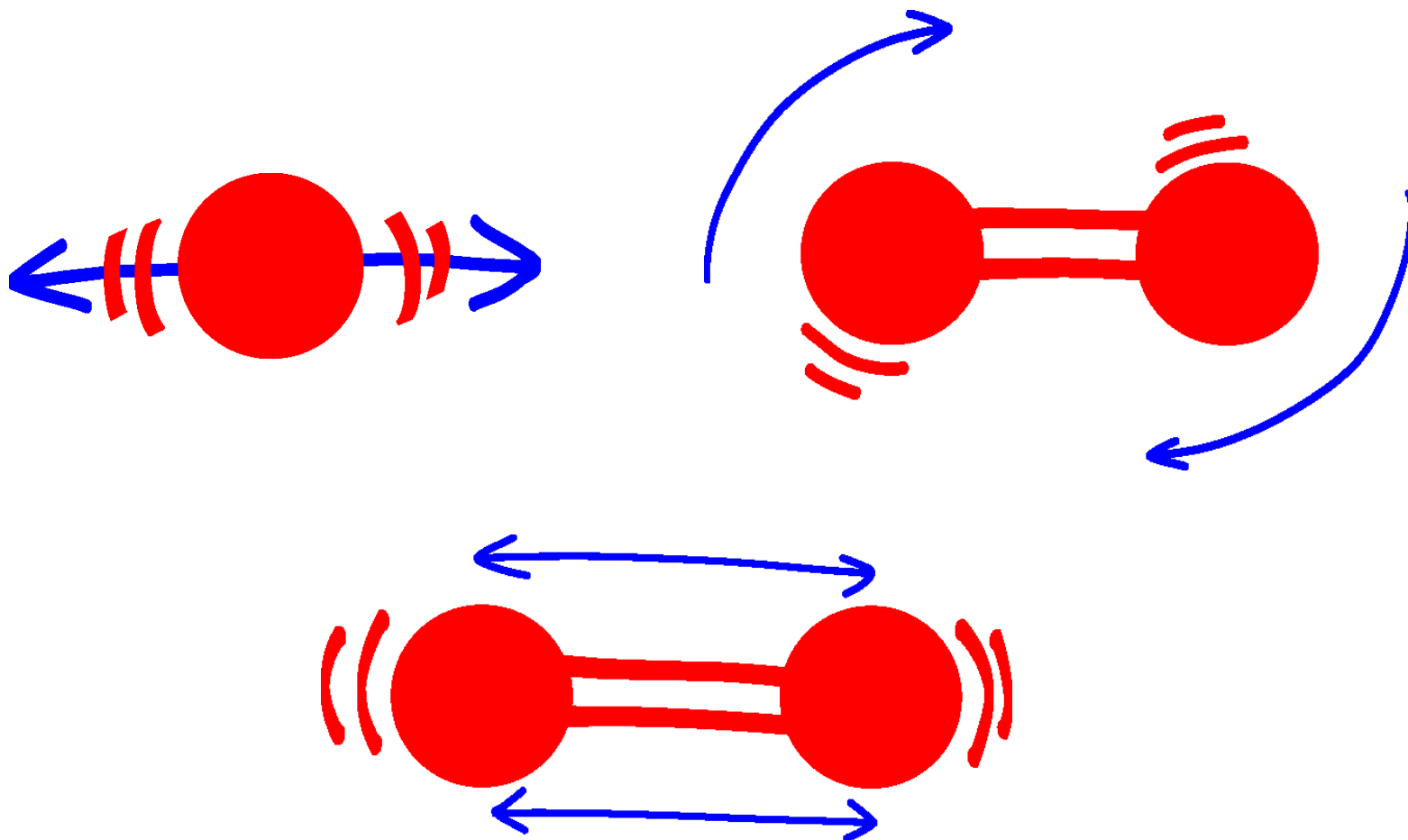
Práce

- Pohyb proti opačné síle.
- Např. zvedneme-li objekt nad podložku o určitou dráhu proti směru gravitace.
- Na čem pak bude záviset objem vykonané práce?
- Jak se bude lišit objem práce jednotlivých těles na obrázku?



Vnitřní energie

- Pohyb částic látky:

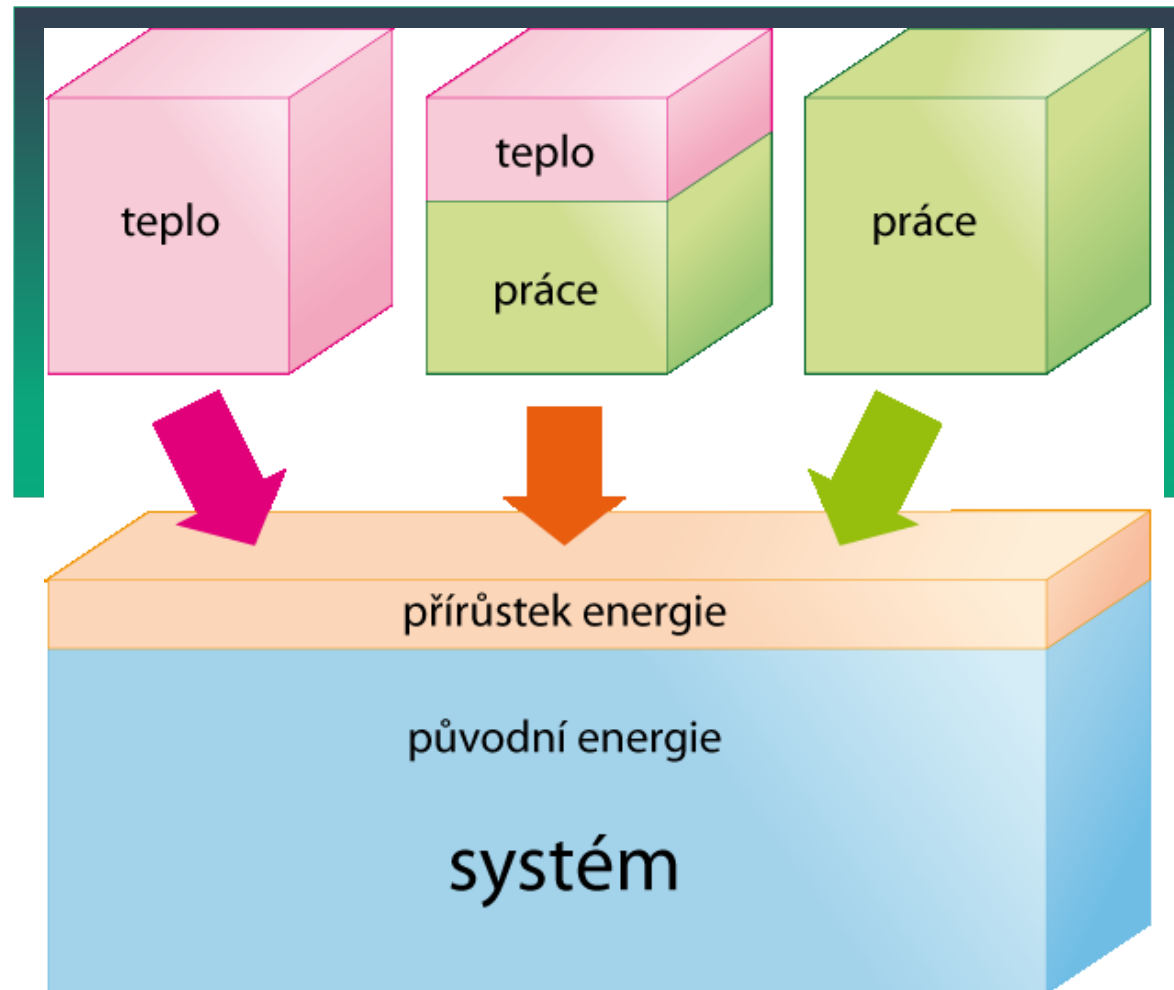


První zákon termodynamiky

- Energie není nikdy vytvořena, ztracena nebo zničena.
- Může být přenášena mezi tělesy a místy, může měnit formy, ale celková energie systému je vždy konstantní.
- *Celková energie je ve všech procesech vždy zachována.*

První zákon termodynamiky

- *Celková energie je ve všech procesech vždy zachována.*
- Energie není nikdy vytvořena, ztracena nebo zničena.
- Pokud chceme soustavě dodat energii, jde to pomocí tepla (Q) nebo práce (W):
$$dU = dQ + dW$$
- Energie naopak ubude pokud systém odevzdá teplo nebo koná práci.



Změna vnitřní energie

$$dU = dq + dw$$

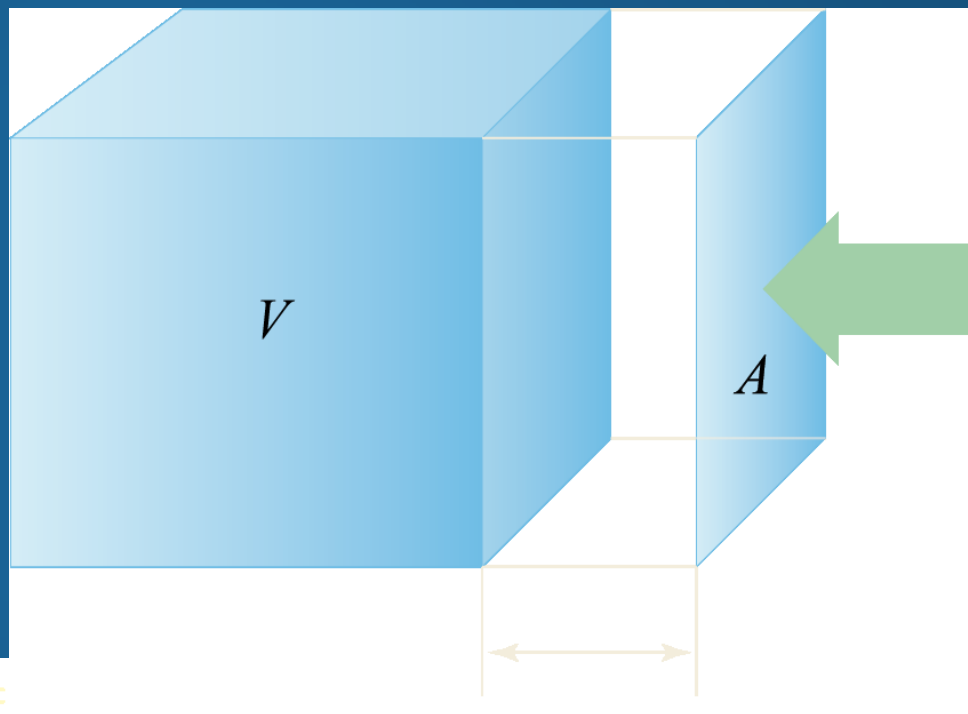
$$dU = dq - p dV$$

Objemová práce

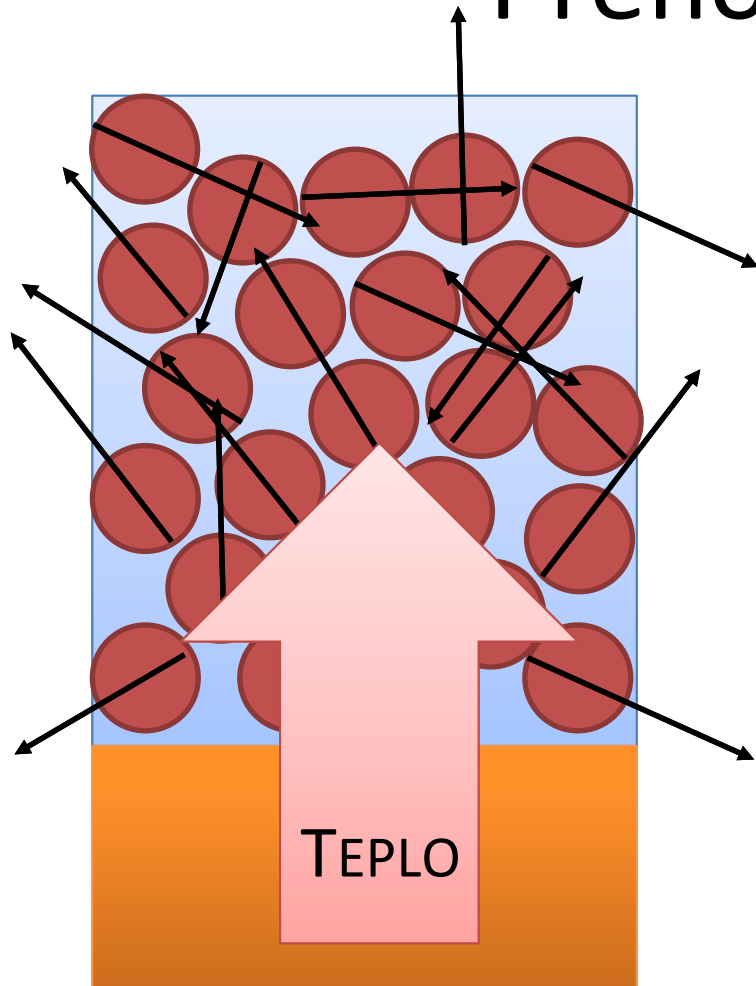
$$w = F \times s = p \times A \times s = p \Delta V$$

$$F = p \times A$$

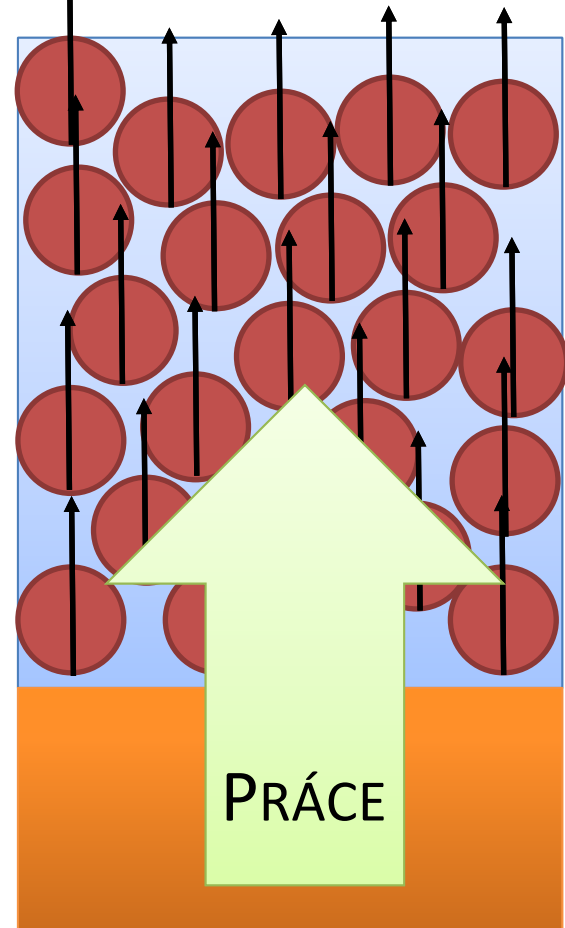
$$\Delta V = A \times s$$



Přenos energie



Přenos energie využívající
nepravidelný pohyb mnoha
atomů.



Přenos energie využívající
uspořádaný pohyb mnoha
atomů.

Příklad

- Jak se změní vnitřní energie plynu v uzavřené nádobě při procesu, při kterém systém odevzdá 100 J tepelným tokem?
- Jak se změní energie stejného systému, pokud na něj budu tlačit silou 1 N po dráze 1 m?

Příklad 2

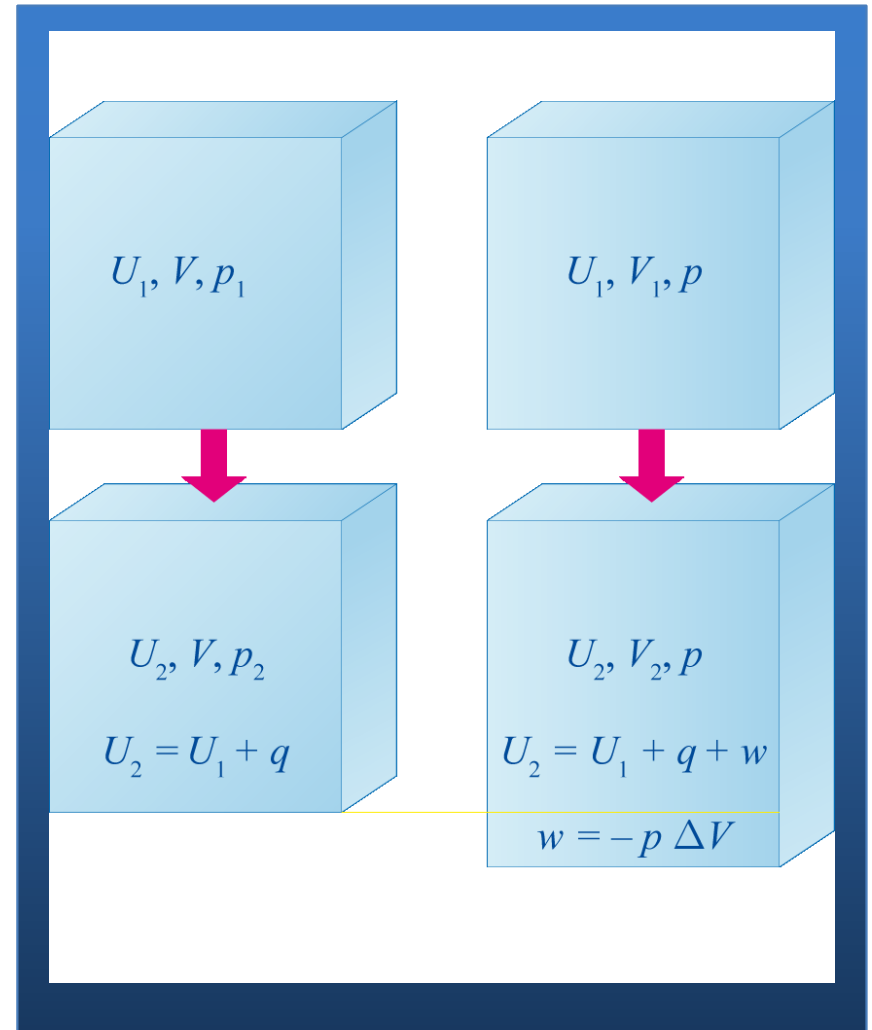
- Změna vnitřní energie ideálního plynu procházejícího izotermálním procesem je $\Delta U = 0$.
- Jaká práce musí být při procesu vykonána na systému?

Enthalpie

Entalpie (H)

- Posuzují-li energii objektu o objemu V , který na své okolí působí tlakem p , pak je práce, kterou vykoná aby si udělal místo pro sebe rovna pV – ne vždy je zanedbatelná!

$$H = U + pV$$



Entalpie

- Opět stavová funkce – zajímá nás změna:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$\Delta H = \Delta Q + \Delta W + \Delta(pV) = \Delta Q + \Delta W + \Delta pV + p\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta Q - \boxed{p\Delta V + p\Delta V}$$


$$\Delta H = \Delta Q$$

platí za stálého tlaku, typicky na povrchu

- Můžeme měřit změny entalpie z reakčního tepla.
- Můžeme vyjádřit energii chemických vazeb.

Reakční teplo

- Reakce dusíku s vodíkem za vzniku amoniaku.
- Při reakci 1 molu dusíku $\Delta H = 92 \text{ kJ mol}^{-1}$
() ()
- Při reakci 1 molu vodíku $\Delta H = 30,66 \text{ kJ mol}^{-1}$
() - () -
- Při vzniku 1 molu amoniaku $\Delta H = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$
- () - ()

Exotermní/endotermní povaha reakcí

Exotermní reakce

- Soustava teplo uvolňuje do okolí.
- $\Delta H < 0$

Endotermní reakce

- Soustava teplo pohlcuje z okolí.
- $\Delta H > 0$

Rozlišujeme několik pravidel pro termochemii.

Pravidlo 1.

- Reakční teplo reakce a reakční teplo stejné reakce probíhající opačným směrem je až na znaménko stejné.

() ()

$$\Delta H = 92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

() ()

$$\Delta H = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pravidlo 2.

- Reakční teplo reakce je stejné jako součet reakčních tepel postupně prováděných reakcí, pokud vychází ze stejných reaktantů a končí stejnými produkty.



$$\Delta H = -393,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -282,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

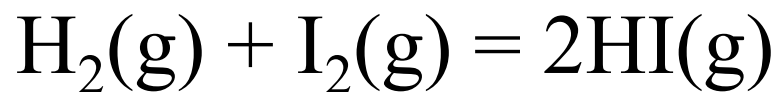
$$\Delta H = -393,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reakční teplo

- Z druhého pravidla (tzv. Hessův zákon) vyplývá, že reakční teplo je rovno rozdílu sumy změn entalpie (slučovací tepla) produktů mínus suma změn entalpie (slučovací tepla) reaktantů.

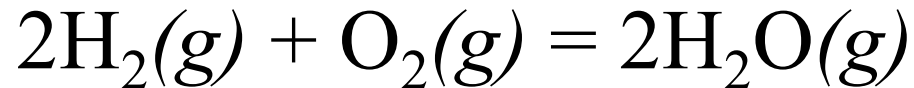
Příklad

- Vazebná energie kovalentní vazby v molekule vodíku H_2 je 435 kJ.mol. Vazebná energie kovalentní vazby v molekule jódu I_2 je 150 kJ.mol. Jejich slučováním vzniká jodovodík HI s vazebnou energií 299 kJ.mol
- Je reakce endotermní nebo exotermní?



Příklad 2

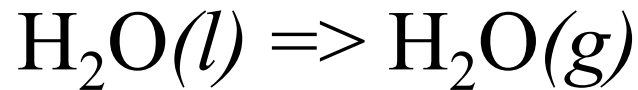
- Vodík reaguje s kyslíkem za vzniku vody



- Kolik tepla je třeba dodat nebo se uvolní při reakci?
 - Slučovací teplo vodní páry je za standardního stavu rovno -241,84 kJ/mol.
 - Slučovací teplo molekulárního plynu je z definice rovno nule.

Příklad 3

- Teplotní efekty se projevují také při změně skupenství (skupenská tepla). Např. odpařující se voda pohlcuje teplo ze svého okolí a tvoří páru.



- Jaké bude reakční teplo za standardního stavu (skupenské teplo varu vody) pro 1 kg vody?
 - $H_f(\text{H}_2\text{O}(g)) = -241,84 \text{ kJ/mol}$
 - $H_f(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285,58 \text{ kJ/mol}$

Příklad 4

- Železo reaguje s kyslíkem za vzniku hematitu (Fe_2O_3). Jaká bude tepelná povaha reakce a co to může znamenat pro spontánnost procesu?

$$H^\circ_f(\text{Fe}) = 0$$

$$H^\circ_f(\text{O}_2) = 0$$

$$H^\circ_f(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -824.2 \text{ kJ/mol}$$

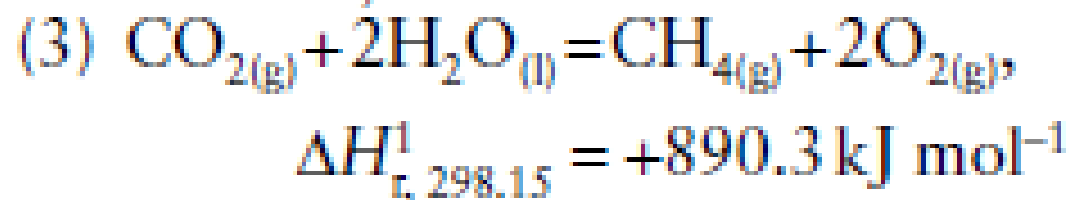
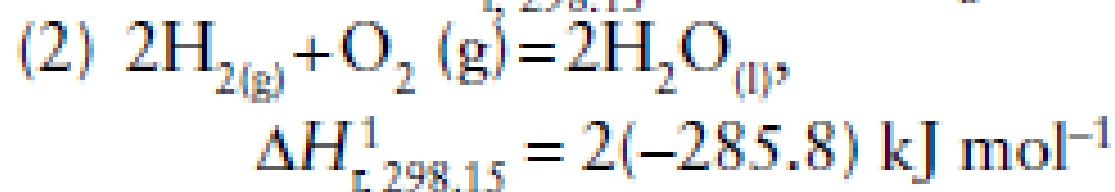
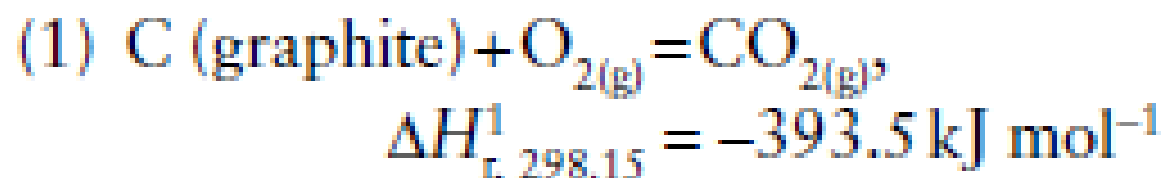
Příklad 5

- Kalcit (CaCO_3) může reagovat s křemenem (SiO_2) za vzniku wollastonitu (CaSiO_3) a oxidu uhličitého. Bude to spontánní proces v podmínkách povrchu Země (st. stav)? Porovnejte pomocí změny reakčního tepla.

$$\begin{array}{l} H^\circ_f(\text{CaCO}_3) = -1207.4 \\ H^\circ_f(\text{SiO}_2) = -910.7 \\ H^\circ_f(\text{CaSiO}_3) = -1630 \\ H^\circ_f(\text{CO}_2) = -393.5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} H^\circ_f(\text{CaCO}_3) \\ H^\circ_f(\text{SiO}_2) \\ H^\circ_f(\text{CaSiO}_3) \\ H^\circ_f(\text{CO}_2) \end{array}} \right\} \text{kJ/mol}$$

Problem 1

The standard enthalpy of formation of $\text{CH}_{4(g)}$ cannot be measured directly as it cannot be synthesized directly from C (graphite) and $\text{H}_{2(g)}$. Calculate the value of ΔH_f^1 ($\text{CH}_{4(g)}$) from the following reactions:



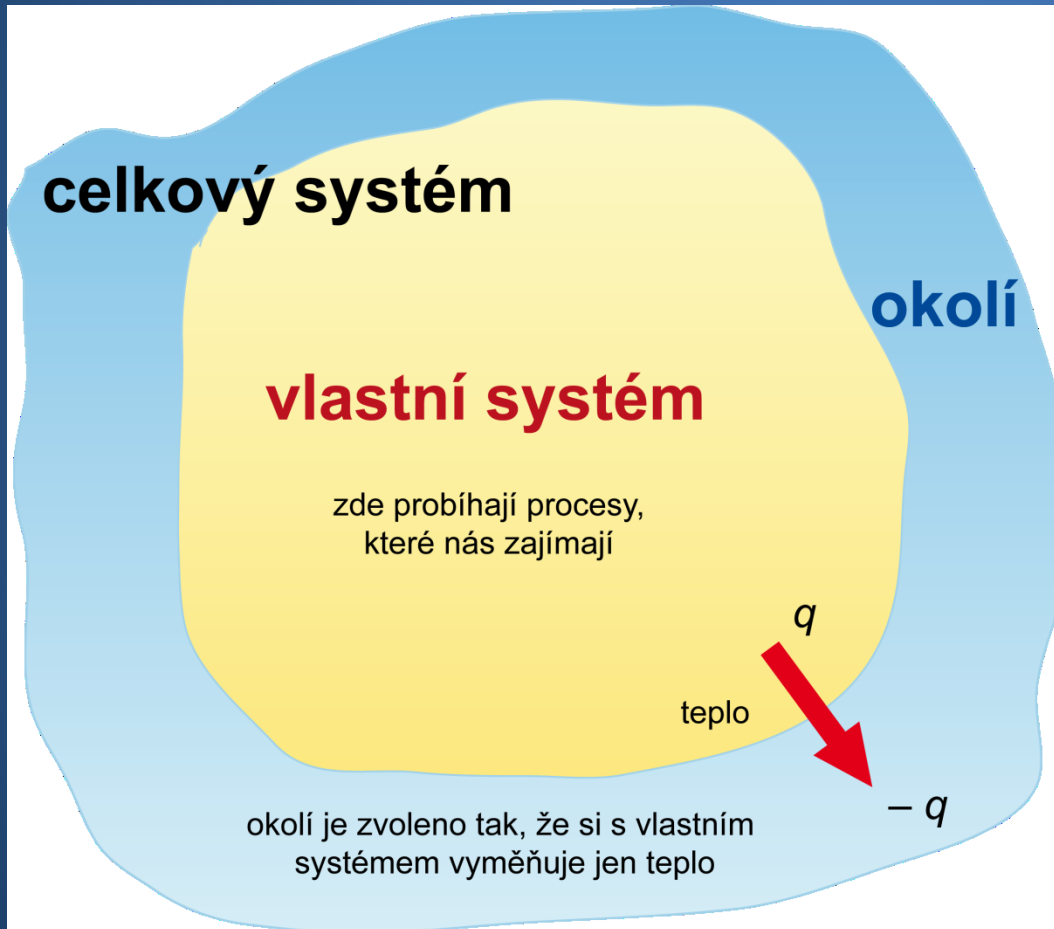
Problem 2

- One mole of an ideal gas is allowed to expand against a piston at constant temperature of 0°C . The initial pressure is 1 MPa and the final pressure is 0.04 MPa. Assuming the reaction is reversible:
 - a. What is the work done by the gas during the expansion?
 - b. What is the change in the internal energy and enthalpy of the gas?
 - c. How much heat is gained/lost during the expansion?

NEUSPOŘÁDANOST A ENTROPIE

Entropie

System a jeho okolí



$$\Delta S_{\text{celk}} > 0$$

$$dS_{\text{okolí}} \propto dq_{\text{okolí}}$$

$$dS_{\text{okolí}} \propto \frac{1}{T_{\text{okolí}}}$$

$$dS_{\text{okolí}} = \frac{dq_{\text{okolí}}}{T_{\text{okolí}}}$$

$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{q_{\text{okolí}}}{T_{\text{okolí}}}$$

Celková změna entropie

Proces

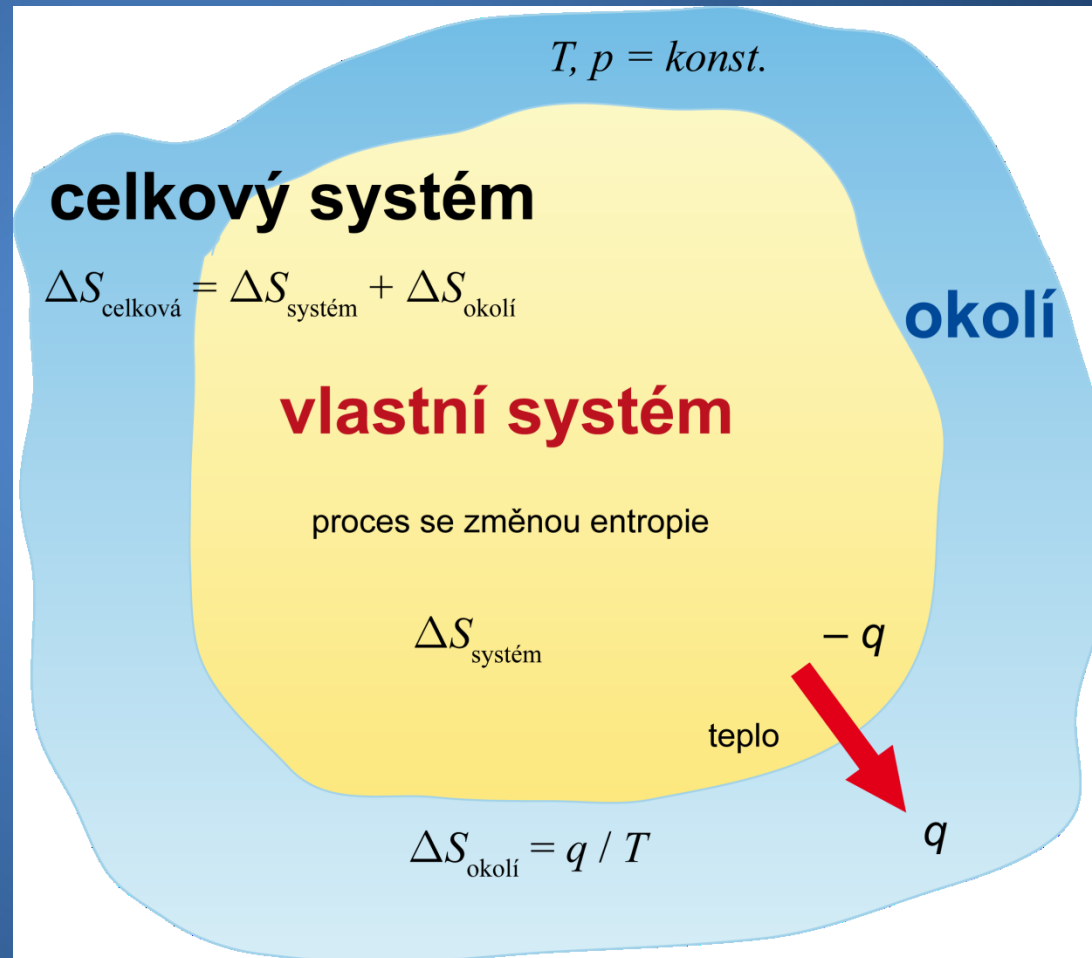
$$dS_{\text{celková}} > 0$$

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{system}} + dS_{\text{okolí}}$$

$$dS_{\text{system}} + dS_{\text{okolí}} > 0$$

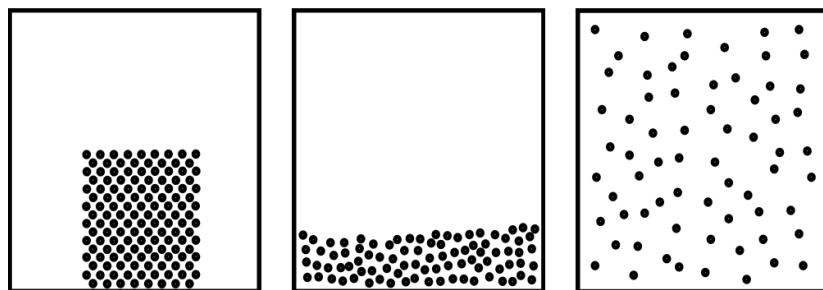
Rovnováha

$$dS_{\text{system}} + dS_{\text{okolí}} = 0$$



Které systémy jsou uspořádanější?

Formy hmoty

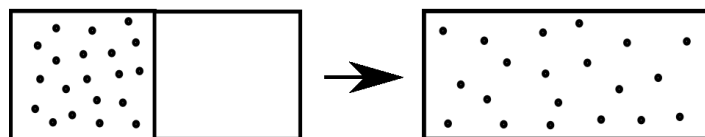


krystal

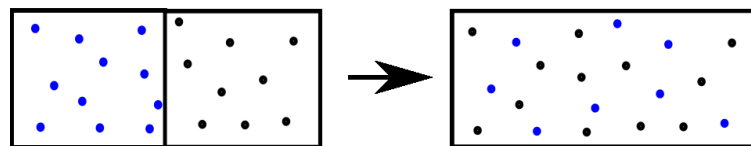
kapalina

plyn

Expanze plynu

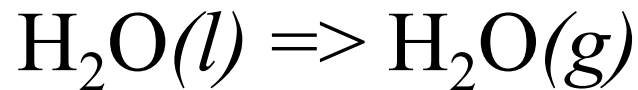


Mixování



Příklad 1

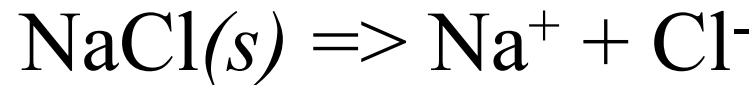
- Jaká je změna celkové entropie, při odpařování vody? Můžeme použít rozdíl standardní molární entropie reaktantů.



- $S_i^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = 69,91 \text{ J/K}$
 - $S_i^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) = 188,70 \text{ J/K}$
-
- Můžeme z toho něco vyvodit?

Příklad 2

- Jaká je změna celkové entropie, při rozpouštění halitu?



- $S_i^\circ(\text{NaCl}(l)) = 71,96 \text{ J/K}$
 - $S_i^\circ(\text{Na}^+) = 58,58 \text{ J/K}$
 - $S_i^\circ(\text{Cl}^-) = 56,48 \text{ J/K}$
-
- Můžeme z toho něco vyvodit?

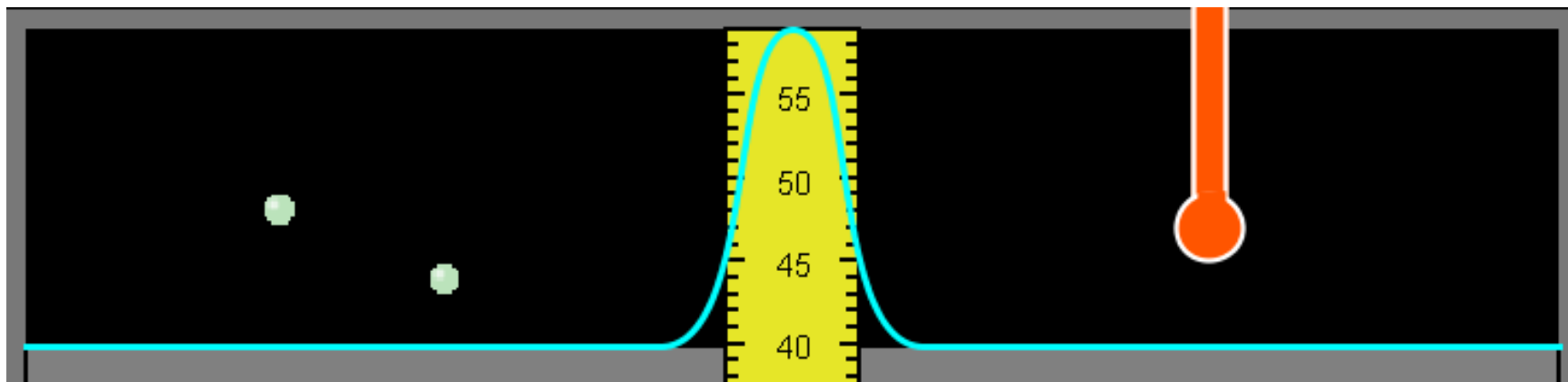
Otázka

- Vakuová pumpa vyčerpala vzduch zpod poklopu.
- Co se stane, když nadzvednu okraj poklopu a poruším pečeť?
- **Předpovězte**
- Proč se tak stane?
- **Nabídněte vysvětlení**



By Hannes Grobe (talk) - own work, Schulhistorische Sammlung Bremerhaven, CC BY 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4626453>

Dvě molekuly plynu v levé komoře.

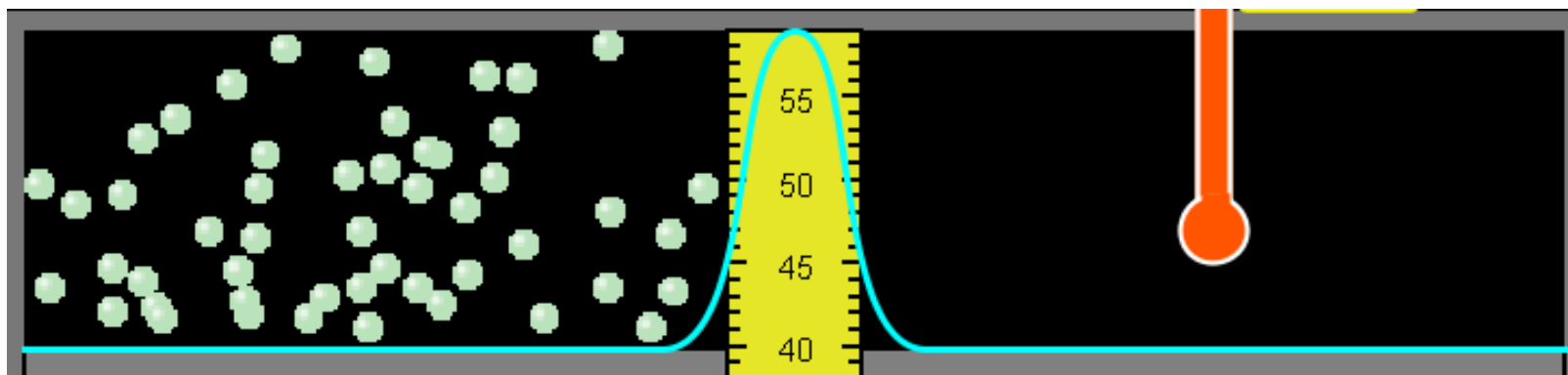


Zasuneme přepážku.



Co se stane?

Padesát molekul plynu v levé komoře.



Zasuneme přepážku.



Co se stane teď?

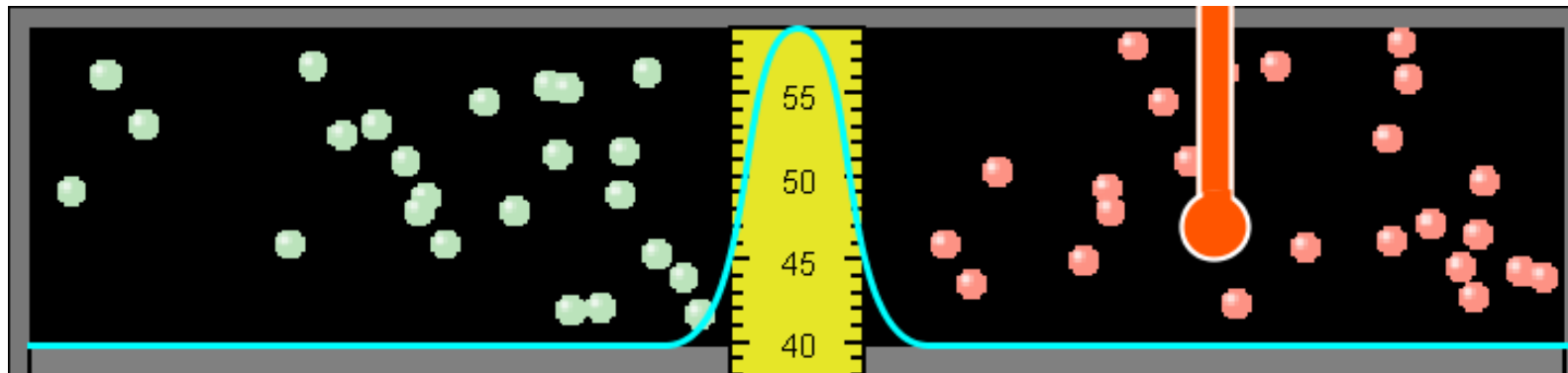
Závěr

- Co z toho vyplývá?

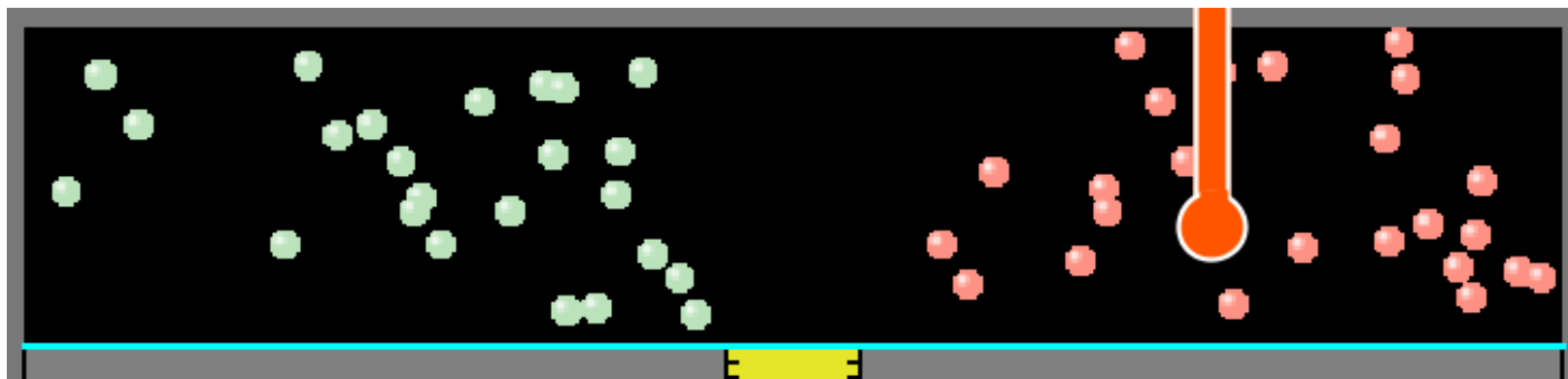
Závěr

- Směr procesu (a spontaneita) jsou na molekulové úrovni řízeny pohybem velkého počtu částic.

Pětadvacet molekul v každé komoře.



Zasuneme přepážku.



K čemu dojde?

Závěr

- Existuje rozdíl mezi mikrostavem a makrostavem.
- Mikrostav je každý okamžitý stav – **dán** přesnou pozicí a energií **každé částice** v systému.
- Makrostav je jak se nám systém jeví – 25 částic v každé komoře. **Nezáleží** na přesné pozici a energii **každé částice**.
- Jeden makrostav může být projevem obrovského množství mikrostavů.

Pravděpodobnost

Každá molekula bude v určité komoře přesně polovinu času ($\frac{1}{2}$).



Pravděpodobnost, že obě molekuly budou ve stejnou dobu ve stejné komoře je $(\frac{1}{2})^2$, což je $\frac{1}{4}$ času.

Pravděpodobnost II

Stále platí, že každá molekula bude v určité komoře přesně polovinu času ($\frac{1}{2}$).



Pravděpodobnost, že všechny 4 molekuly budou ve stejnou dobu ve stejné komoře je $(\frac{1}{2})^4$, což je...?

Pravděpodobnost II

Stále platí, že každá molekula bude v určité komoře přesně polovinu času ($\frac{1}{2}$).

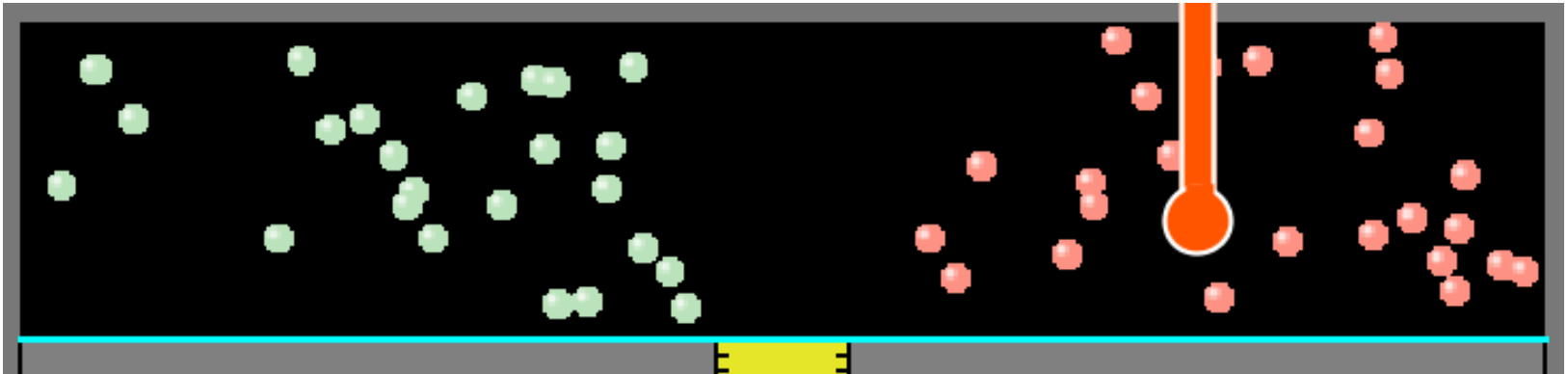


Pravděpodobnost, že všechny 4 molekuly budou ve stejnou dobu ve stejné komoře je $(\frac{1}{2})^4$, což je...?

$$0,5 \times 0,5 \times 0,5 \times 0,5 = 0,0625 \rightarrow 6,25 \% \text{ času}$$

Pravděpodobnost III

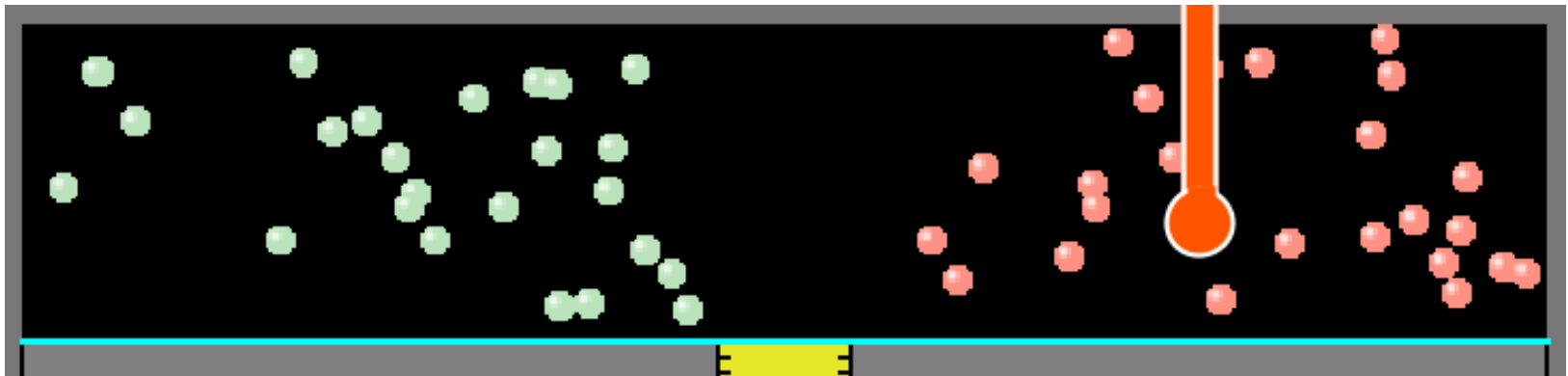
Stále platí, že každá molekula bude v určité komoře přesně polovinu času ($\frac{1}{2}$).



Pokud mají obě komory na začátku 20 molekul, jaká je pravděpodobnost, že budou všechny současně v jedné komoře?

Pravděpodobnost III

Stále platí, že každá molekula bude v určité komoře přesně polovinu času ($\frac{1}{2}$).



Pokud mají obě komory na začátku 20 molekul, jaká je pravděpodobnost, že budou všechny současně v jedné komoře?

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{40} = 9,094947017729282379150390625 \times 10^{-13}$$

Počet částic pro jeden mol plynu je dán Avogadrovou konstantou $6,022 \times 10^{23}$
Pravděpodobnost, že by všechny částice byly v jedné komoře je tedy $\left(\frac{1}{2}\right)^{6,022 \times 10^{23}}$

Spočítejte!

Absolutní entropie (statistická)

- Všechny mikrostavy systému jsou stejně pravděpodobné, vedou ale k různým makrostavům.
- Uspořádaným makrostavům odpovídá zanedbatelné množství mikrostavů – nekonečně malá šance jejich uskutečnění.
- **Uskutečnitelnější stavy mají vyšší entropii.**

Druhý zákon termodynamiky

- Jeho projevy vnímáme za tak přirozené, že je někdy těžké se na ně soustředit.
- Obecně entropii určuje:
 - Distribuce hmoty a chemických složek v systému,
 - Distribuce energie v systému.
- Jedna částice má jeden možný stav = nulová entropie!
- Entropie je vlastností systému.
 - Říká nám, kolik mikrostavů můžou zaujmout jeho složky.

Které systémy jsou uspořádanější?

- Chladnější vs. teplejší systém?
- Když je energie soustředěna do jednoho tělesa (např. radiátoru) vs. místnost se zprůměrovanou teplotou vzduchu.
- Láhev plná kyslíku a zemního plynu vs. láhev plná oxidu uhličitého a vody?

Třetí zákon termodynamiky

- Entropie je pravděpodobnost mikrostavů – polohy částic.
- S klesající teplotou klesá vnitřní energie **U**.
- Vnitřní energie představuje kinetickou energii částic.
- Čím nižší vnitřní energie, tím větší roli hrají síly mezi částicemi.
- Pevně vázané částice = pevné látky.

Třetí zákon termodynamiky

- *„S teplotou blížící se nule se entropie systému blíží nule.“*
- Při teplotě $T = 0 \text{ K}$, by měly mít částice nulovou kinetickou energii a tedy i nulovou entropii S
- Absolutní nula je nedosažitelná.

Termodynamické zákony

1. Systémy mají energii
2. Probíhají pouze procesy, při kterých se zachovává energie.
3. Probíhají pouze procesy, při kterých celková entropie roste.
4. Entropie se blíží nule s teplotou blížící se nule (dokonalost je nedosažitelná).

Závěrečný úkol

- Podívejte se na své úvodní definice a zkuste je přepracovat.

Poslední úkol

- Zkuste sestavit koncepční mapu zobrazující vztahy mezi následujícími pojmy (případně doplňte pojmy, které potřebujete):

Energie

Práce

Teplota

Teplo

Vnitřní energie

Entalpie

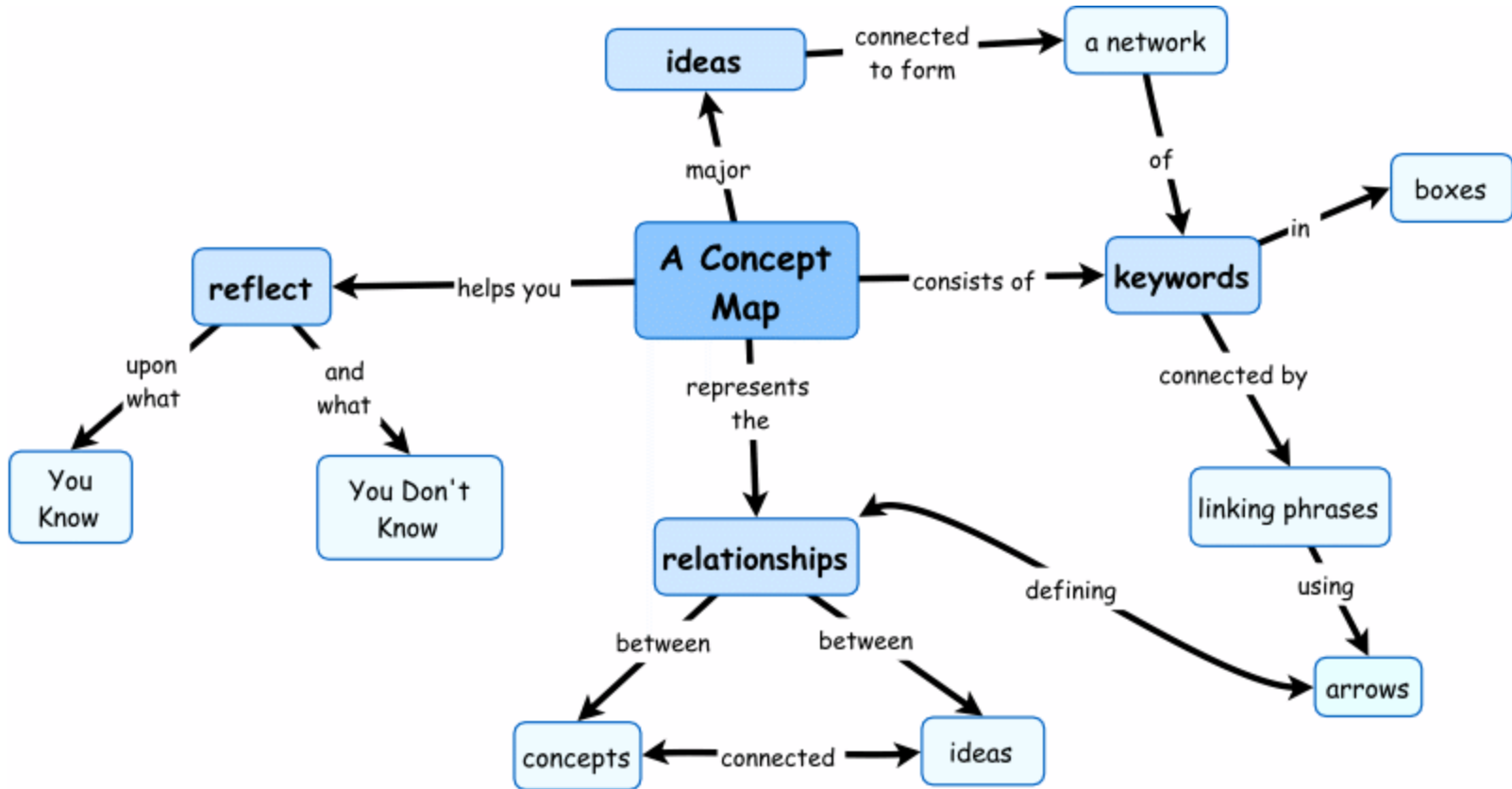
Reakční teplo

Entropie

Neuspořádanost

Systém

Pojmová mapa



Energy is conserved in a closed system

