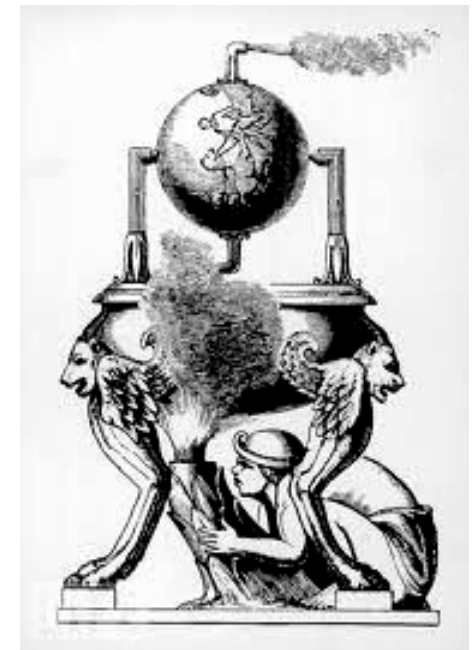
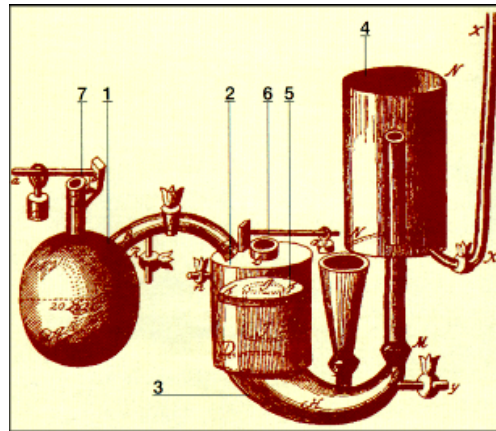
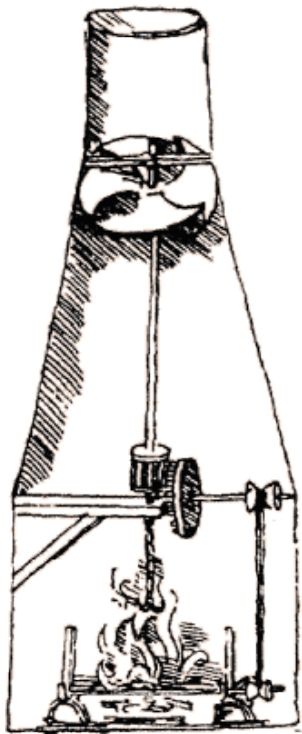


1. Věta termodynamická



http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=1&ee_chapter=2.2.1

<http://www.novakoviny.eu/archiv/historie/380-heron-aeolipile-parni-stroj>

<http://www.egr.msu.edu/~lira/supp/steam/>

Termodynamické postuláty

První postulát (equilibrium theorem) :

Izolovaná soustava vždy dosáhne rovnovážného stavu a nikdy jej spontánně neopustí.

Druhý postulate (temperature):

Každý rovnovážný stav soustavy je zcela určen souborem vnějších proměnných (objem, tlak, magnetické pole, atd.) a jednou vnitřní proměnnou - teplotou.

Je-li soustava mimo rovnováhu, je třeba k jejímu popisu nejméně jeden další vnitřní parametr (viz rozsah běžící chem. Reakce)

Rovnovážný děj je takový, že probíhá tak, že je soustava stále v td. Rovnováze.

Vnitřní energie

První zákon termodynamiky je zákonem o zachování energie, ve kterém platí ekvivalence práce a tepla:

$$dU = dQ + dW \quad (1. \text{ Věta termodynamická})$$

Dodané teplo a práce mění vnitřní energie soustavy U , která je funkcí pouze aktuálního stavu soustavy a nikoliv způsobu jakým k novému stavu dojde. U je stavová funkce. Její absolutní hodnota je však nezjistitelná, protože zahrnuje mnoho příspěvků.

$$\Delta U = Q + W = U_B - U_A$$

↑ ↖
dodané teplo vykonaná práce

závislost na T :

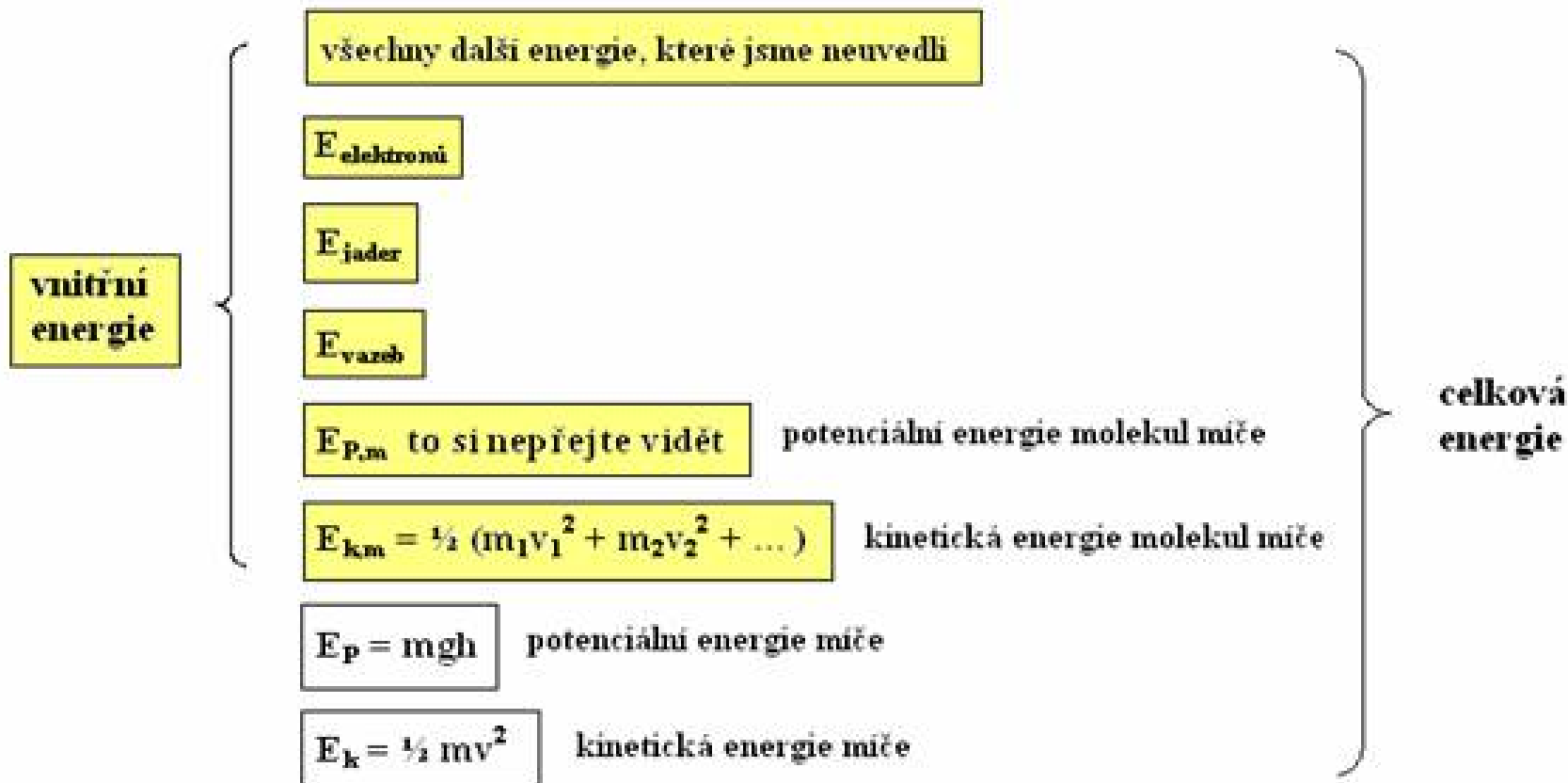
$$dU = -n C_V^m dT$$
$$C_V^m = A + B \cdot T + C \cdot T \ln T + D \cdot T^2 + \dots$$

vlastnosti:

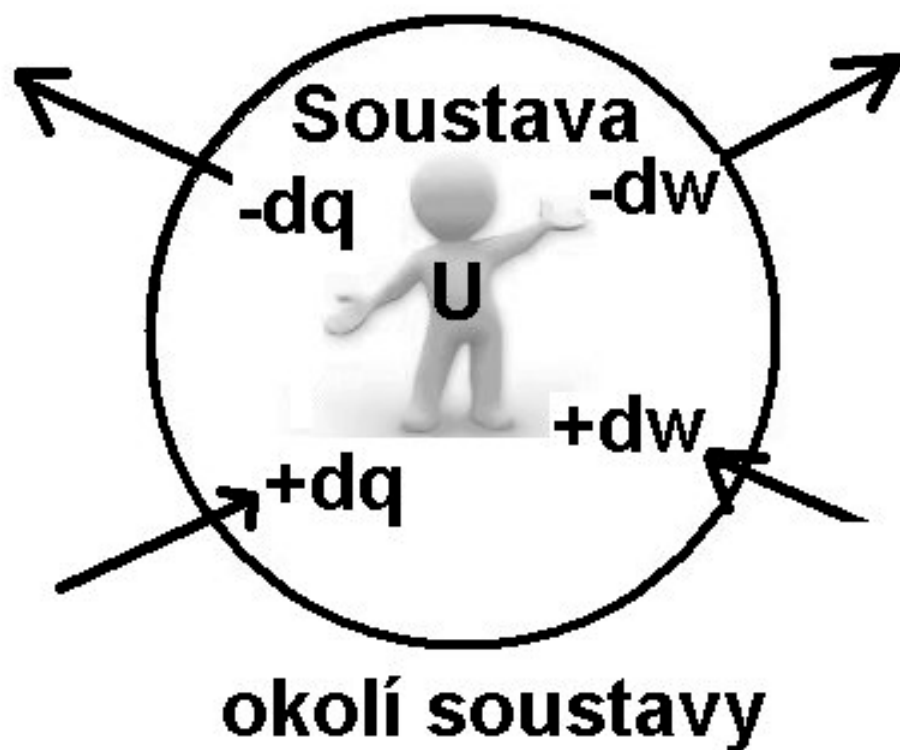
$$\oint dU = 0$$

změna nezávislá na cestě

Diskuse – kopací míč



Výměna energie (tepla a práce)



Nejčastěji:
Objemová práce

$$dw = -pdV$$

Druhy práce

$$dU = dQ + dW_V + dW_i$$



$$dw = -Fdz$$

F...zobecněná síla

dz...zobecněné
přemístění

Table 2.1 Varieties of work*

Type of work	dw	Comments
Expansion	$-p_{ex}dV$	p_{ex} is the external pressure dV is the change in volume
Surface expansion	$\gamma d\sigma$	γ is the surface tension $d\sigma$ is the change in area
Extension	$f dl$	f is the tension dl is the change in length
Electrical	ϕdQ	ϕ is the electric potential dQ is the change in charge

Chování ideálního plynu

Konání práce

Při expanzi do vacua: $dw=0$

V laboratoři:

$$dw = -p_{\text{ex}} dV$$

Přemáhání vnějšího tlaku:

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ex}} dV$$

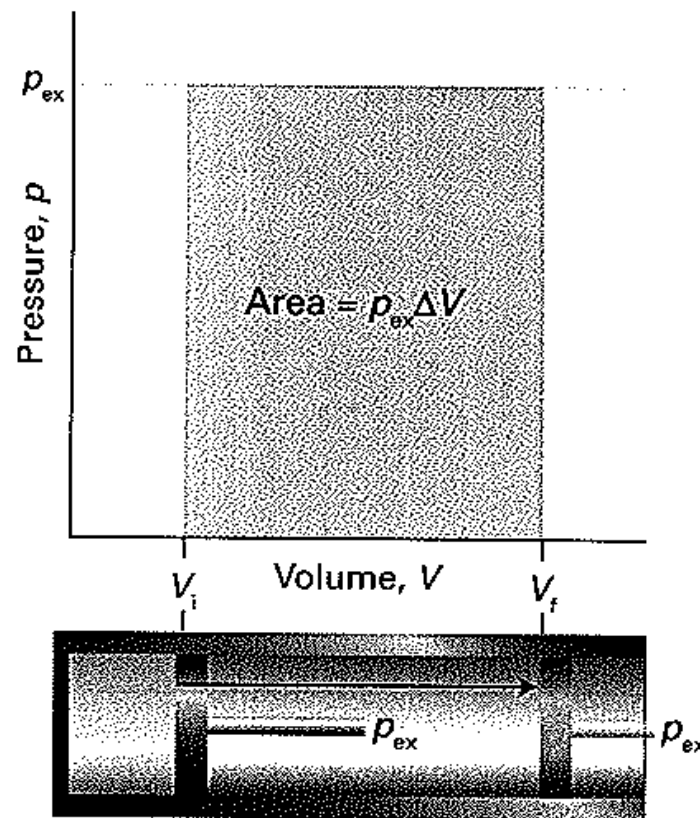


Fig. 2.7 The work done by a gas when it expands against a constant external pressure, p_{ex} , is equal to the shaded area in this example of an indicator diagram.

Vlastnosti vnitřní energie

Tepelná kapacita za konst. V:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

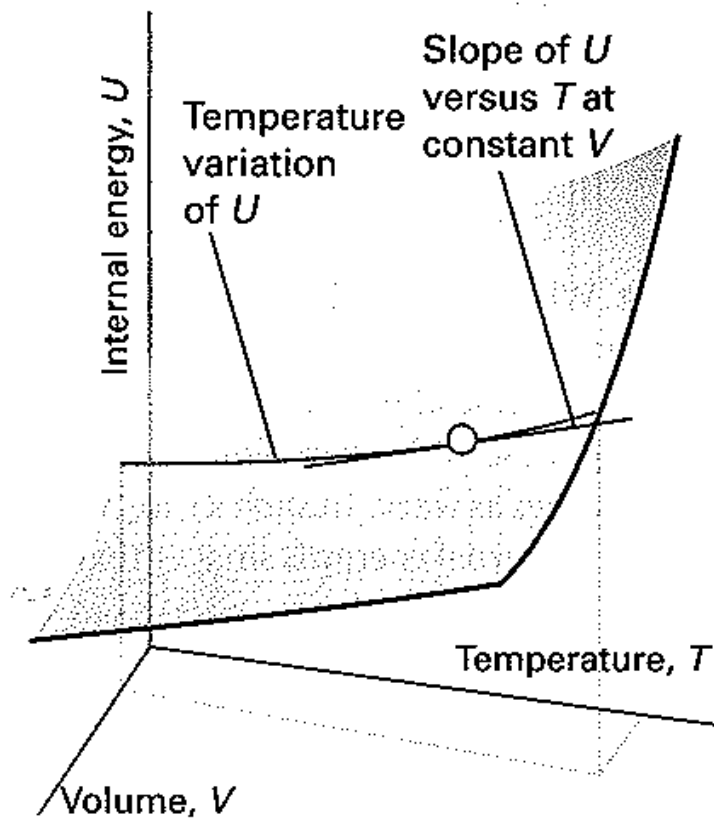
Pro id. plyn:

$$U_m = U_m(0) + \frac{3}{2}RT$$

$$C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T} (U_m(0) + \frac{3}{2}RT) = \frac{3}{2}R$$

Obecně:

$$C_{V,m} = a + b \cdot T + c \cdot T \ln(T)$$

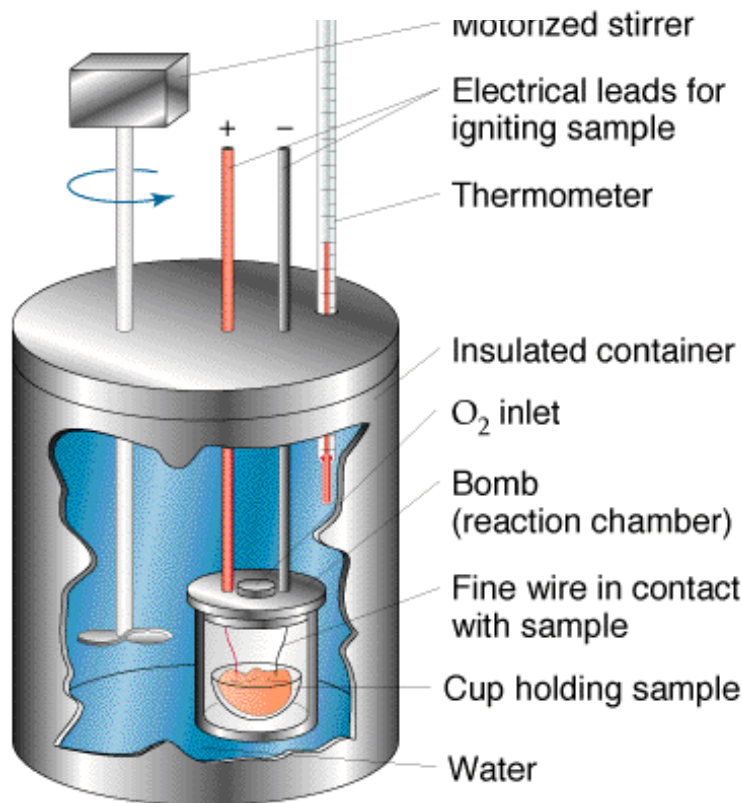


Exp. měření vnitřní energie

Měření spalných tepel za konst. V (kalorimetrická bomba)

$$\Delta U = q_V$$

$$q = C\Delta T$$



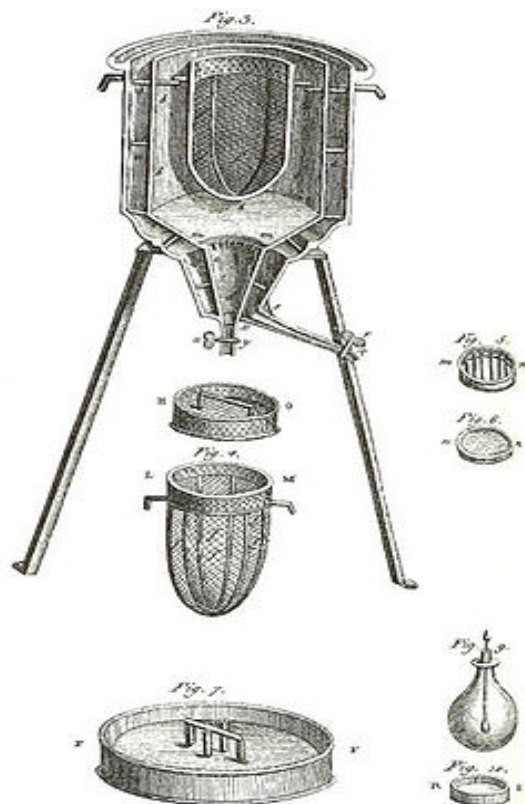
Kalibrace (el. práce nebo
spálení standardu)

$$q = It\Delta\phi$$

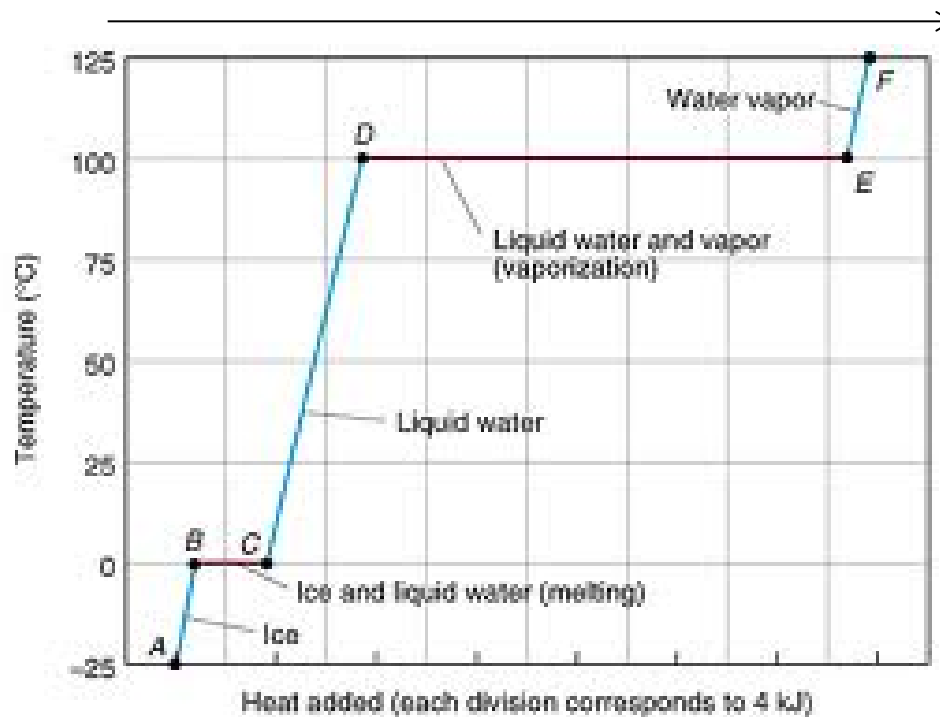
Počátky kvantitativního měření a stanovení tepelného obsahu (Úvod pro definici entalpie)

Ledový kalorimetr – měření tepelného obsahu
(Lavoisier-Laplace)

Q... množství obsaženého tepla v předmětu je
přímo úměrné hmotnosti rozpuštěného ledu



Je množství tepla potřebné o
snížení teploty předmětů o
jednu jednotku teploty
konstantní?



(tepelný obsah, ΔH)

Entalpie

$$dU = dq + p dV = dq - p_{\text{ext}} dV$$

Koná-li se pouze objemová práce, kolik je tepla třeba na ohřátí soustavy za konst. p ?

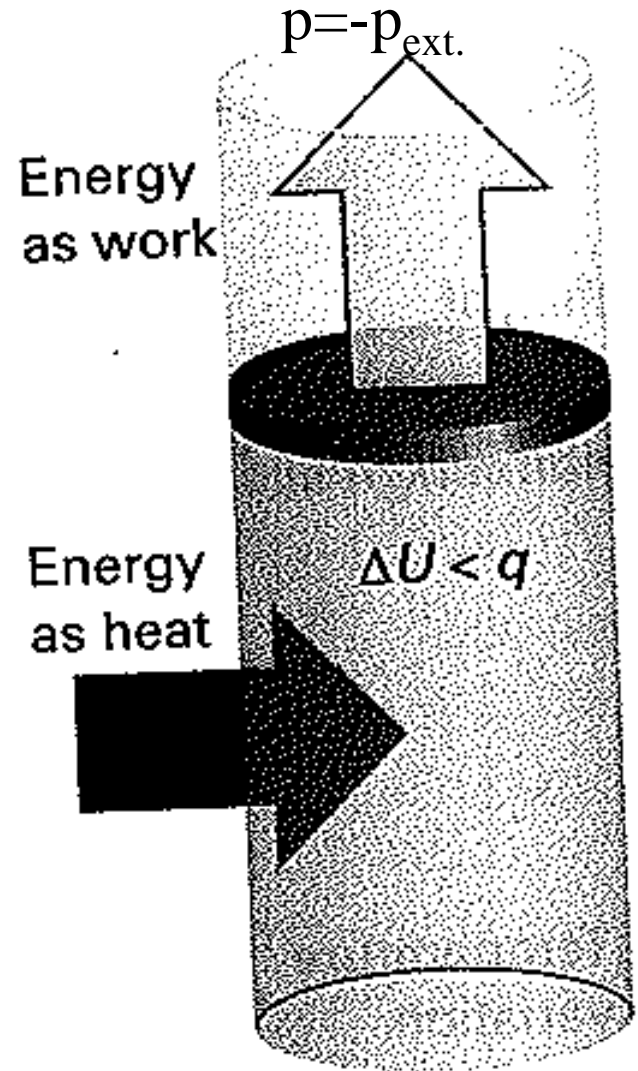
$dq = dU + p dV$...tepelný obsah soustavy

$$Q = \Delta U + p \Delta V = \Delta H$$

Definice:

$$H = U + pV$$

„ H je U zvětšená o práci soustavy potřebné k zaujetí prostoru.“



Obvyklé chování soustav (látek) při zahřívání za labor. podmínek konst. p .

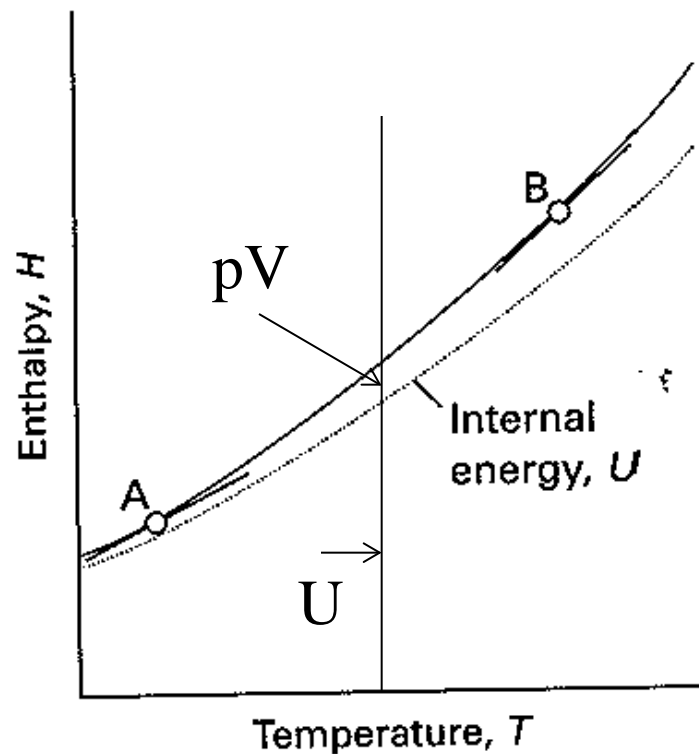
Vlastnosti entalpie

Tepelná kapacita za konst. p:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad dH = C_p dT \quad q_p = C_p \Delta T$$

$$C_{p,m} / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c}{T^2} \right) dT$$



	a	$b/(10^{-3} \text{ K})$	$c/(10^5 \text{ K}^2)$
C(s, graphite)	16.86	4.77	-8.54
CO ₂ (g)	44.22	8.79	-8.62
H ₂ O(l)	75.29	0	0
N ₂ (g)	28.58	3.77	-0.50

Další vlastnosti entalpie

2. Entalpie:

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + dpV$$

závislost - na T ($n = \text{konst.}$)
- na p

$$\oint dH = 0$$

hodnota entalpie je měřitelná pokud zavedeme standardní stav $H_{\text{SE}} = 0$

$$dH = n C_p^m dT$$

$$dH = dU + dpV(n)$$

$$C_p^h = A + B \cdot T + C T \ln T + D \cdot T^2 \dots$$

u stavové rovnice
(např. pro id.
plyn)
 $nV = nRT$

doplňující vztahy:

$$C_p - C_v = \left[n + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_n$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_n$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

uplatace na ideální plyn:

$$C_p^m - C_v^m = R$$

- izotermický děj ($T = \text{konst.}$):

$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- izobarický děj ($p = \text{konst.}$):

$$W = -p \Delta V$$

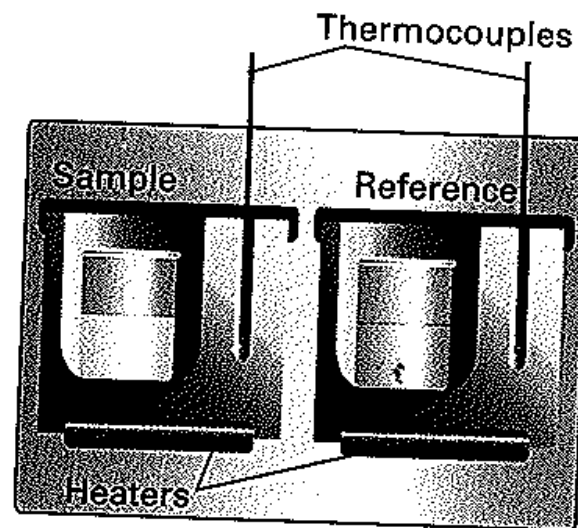
- adiabatický děj ($Q = 0$):

$$-W = \Delta U = -C_v \cdot \Delta T$$

Měření změn tepelného obsahu (entalpie) ΔH soustav za konst. Tlaku (kalorimetrie)



<http://www.phywe.com/461/pid/2>



TA: cDSC, fDSC, DTA, ...

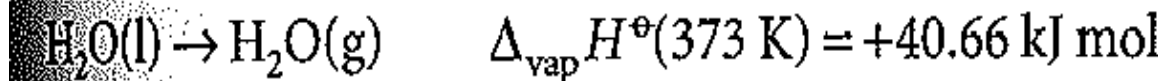
Termochemie

exothermic process: $\Delta H < 0$

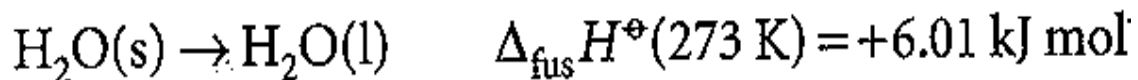
endothermic process: $\Delta H > 0$

Definice: Standardní stav látky za dané teploty je její čistá forma za 101325Pa.

Standardní entalpie odpaření:

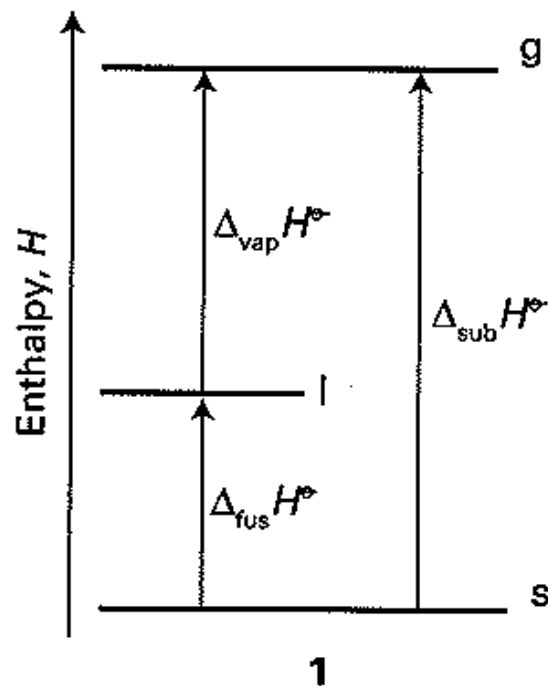


Standardní entalpie tání (fusion):



Standardní entalpie sublimace:

$$\Delta_{\text{sub}} H^\ominus = \Delta_{\text{fus}} H^\ominus + \Delta_{\text{vap}} H^\ominus$$



A platí též:

$$\Delta H^\ominus(\text{A} \rightarrow \text{B}) = -\Delta H^\ominus(\text{B} \rightarrow \text{A})$$

Born- Habernův cyklus

ΔH_LTání KCl spojené s disociací

	$\Delta H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$
1. Sublimation of K(s)	+89 [dissociation enthalpy of K(s)]
2. Dissociation of $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$	+122 [$\frac{1}{2} \times$ dissociation enthalpy of $\text{Cl}_2(\text{g})$]
3. Ionization of K(g)	+418 [ionization enthalpy of K(g)]
4. Electron attachment to Cl(g)	-349 [electron gain enthalpy of Cl(g)]
5. Formation of solid from gas	$-\Delta H_L/(\text{kJ mol}^{-1})$
6. Decomposition of compound	+437 [negative of enthalpy of formation of KCl]

Because the sum of these enthalpy changes is equal to zero, we can infer from

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

that $\Delta H_L = +717 \text{ kJ mol}^{-1}$. •

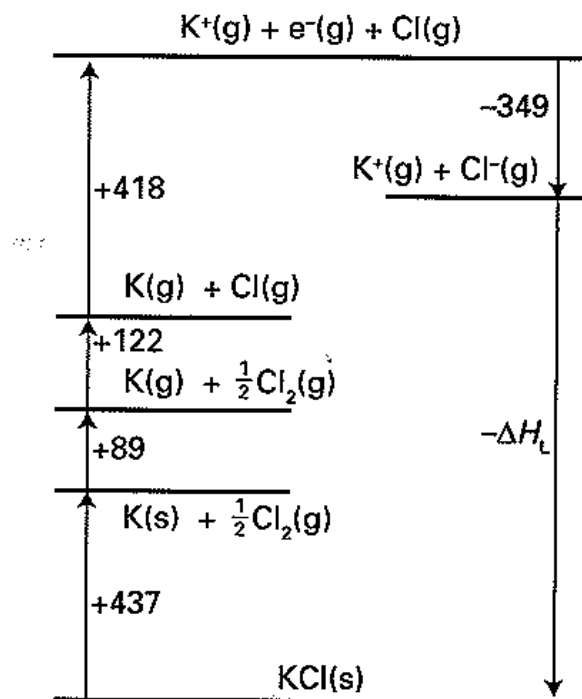
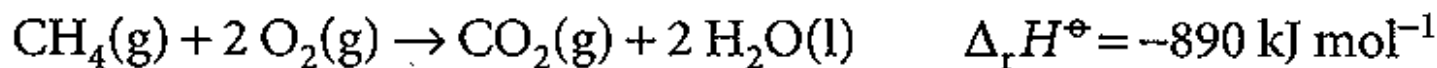


Fig. 2.19 The Born-Haber cycle for KCl at 298 K. Enthalpies changes are in kilojoules per mole.

Další vlastnosti

Standardní reakční entalpie:
$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu H_m^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu H_m^\ominus$$



Hessův zákon:

	$\Delta_r H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-124
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2220
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	+286
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \frac{9}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-2058

Standardní tvorná entalpie (z prvků):

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu \Delta_f H^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu \Delta_f H^\ominus$$

$H_f^0 = 0$ pro prvky.

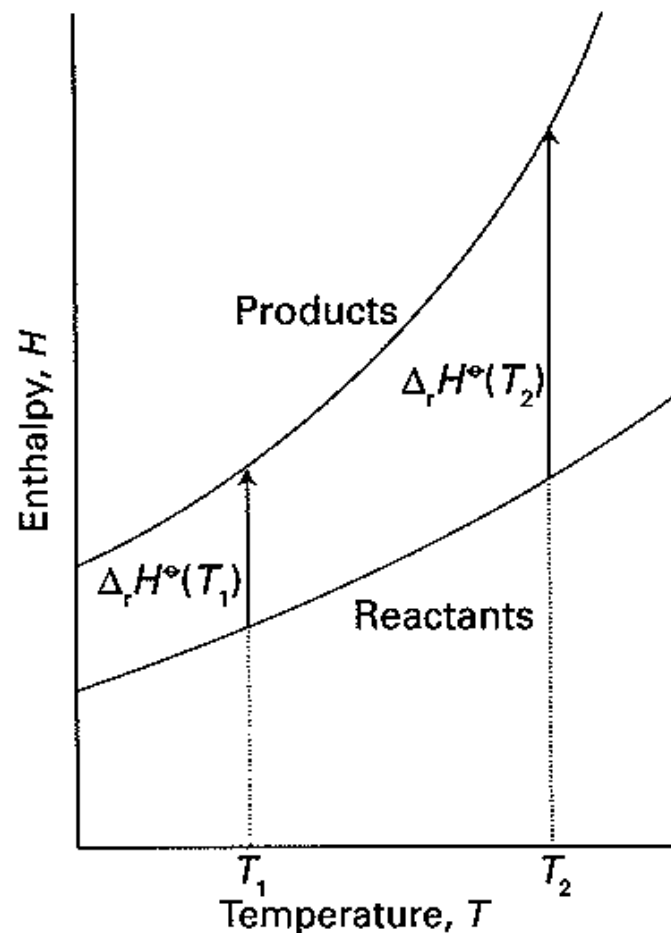
SER: 25stC, 101325Pa

Kirchhoffův zákon

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\Delta_r H^\ominus(T_2) = \Delta_r H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT$$

$$\Delta_r C_p^\ominus = \sum_{\text{Products}} \nu C_{p,m}^\ominus - \sum_{\text{Reactants}} \nu C_{p,m}^\ominus$$



Diskuse

