

TERMODYNAMIKA

Termodynamika je část fyzikální chemie, která se v rozporu se svým názvem nezabývá dynamikou (rychlostí) tepelných procesů, ale prostředky pro popis stavu fyzikálně-chemických soustav a jejich změn včetně směru těchto změn. Podobně jako další vědecké disciplíny si zavádí několik základních pojmů.

Systém (soustava) je část reality (světa), která nás zajímá z hlediska studia vlastností, procesů v něm. K tomuto studiu je od zbytku reality, od okolí, oddělena zcela určitými hraničními plochami (stěnami). Tyto plochy mohou být skutečné, ale rovněž myšlenkové. Podle jejich vlastností jsou systémy

- otevřené: vyměňují s okolím látku
- uzavřené: nevyměňují s okolím látku
- izolované: okolí na systém nepůsobí.

Systémy se dělí na **homogenní a heterogenní**. U homogenních systémů se všechny jejich vlastnosti mění spojitě od místa k místu. U heterogenních systémů je možné identifikovat několik homogenních oblastí, fází, které jsou od sebe odděleny fázovými rozhraními, na nichž se některé vlastnosti mění skokem.

Pro popis stavu termodynamického systému využijeme **stavové proměnné**, které jsou:

- **látkové množství - n** měřené jednotkou [mol], což je takové množství, které obsahuje stejný počet atomů, (molekul, vazeb nebo v němž probíhá tolik reakčních obrátů) jako v 12 g ^{12}C tj. $6.023 \cdot 10^{23}$
- **objem systému- V** určený hraničními plochami (stěnami) systému
- **tlak - P** vyjadřující sílu působící kolmo na jednotku plochy
- **teplota - t** vyjadřující kvantitativně smyslové vnímání horka a chladu předmětů, měřící intenzitu (stupeň) horkosti (chladu) předmětů.

0. Věta termodynamiky-pojem teploty

Slouží k zavedení pojmu teploty a spočívá na dvou závěrech vyplývajících ze zkušenosti

1. Uvedeme-li dvě tělesa s různým stupněm teploty (tento stupeň nazveme teplotou) do kontaktu, dojde k ustavení tepelné rovnováhy. Ta je charakterizována tím, že obě tělesa mají stejnou teplotu; teplejší těleso se v důsledku kontaktu ochladí, chladnější ohřeje.
2. Necht' dvě tělesa A a B mají stejnou teplotu. Pokud např. těleso B odejmeme z kontaktu s tělesem A, uvedeme ho do kontaktu s třetím tělesem C a teplota B se nezmění, pak můžeme na základě zkušenosti říci, těleso C je v tepelné rovnováze s tělesem A (má stejnou teplotu), přestože C a A nejsou v přímém kontaktu.

Pro kvantitativní měření teploty se využívají přístroje, teploměry, jejichž náplň mění své vlastnosti (např. objem kapalin a plynů, elektrický odpor) se změnou stupně horka (chladu). Teplota se definuje jako lineární funkce zvolené teploměrné vlastnosti X

$$X = A + B t,$$

kde konstanty A a B se určí ze dvou pevných bodů, jimž přiřadíme kvantitativní hodnoty teploty. Celsius pro tyto body vybral 0°C pro bod tání vody a 100°C pro var vody. Přesněji jsou tyto body definovány rovnováhou ledu a vody nasycené vzduchem a rovnováhou vroucí vody a její páry při tlaku 101,325 kPa (normální tlak). Pokud zvolíme za teploměrnou vlastnost objem, pak lze psát

$$V = V_0(1 + \beta t)$$

Takto zavedená teplota závisí na náplni teploměru (β je pro různé látky různé). Pokud je však náplň teploměru plyn při velmi nízkých tlacích, pak pro β platí:

$$P \rightarrow 0 Pa, \quad \beta = \frac{1}{273,15} \left[\frac{1}{^{\circ}C} \right].$$

Zavedením absolutní teploty rovnicí $T=273,15+ t[^{\circ}C]$ lze napsat rovnici pro *teploměr s náplní libovolného plynu* majícího velmi nízký tlak ($P \rightarrow 0 Pa$) ve tvaru:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15} \right) = V_0 \frac{T}{273,15},$$

kde V je objem plynu při teplotě T a V_0 je objem plynu při teplotě $0^{\circ}C$.

Takto zavedená absolutní teplota již není závislá na druhu plynu, jen tlak plynu musí být velmi malý. Měří se v jednotkách Kelvin [K]. Pojem této absolutní teploty lze zavést obecněji, nezávisle na pracovní látce, pomocí 2. věty termodynamické.

STAVOVÉ ROVNICE

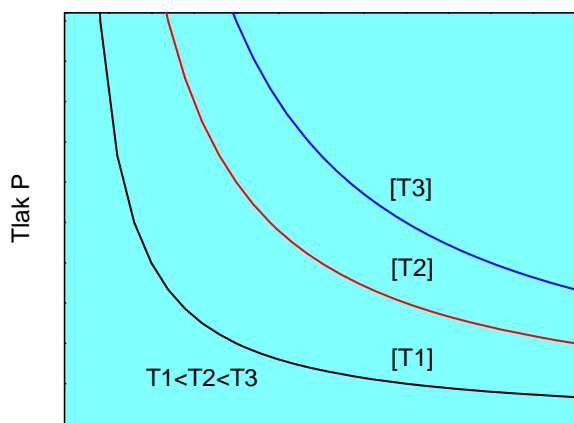
Ze zkušenosti (experimentů) vyplývá, že stavové proměnné P, T, n, V nejsou nezávislé. Matematický vztah mezi nimi se nazývá stavová rovnice. V literatuře lze nalézt řadu těchto rovnic:

Stavová rovnice ideálního plynu

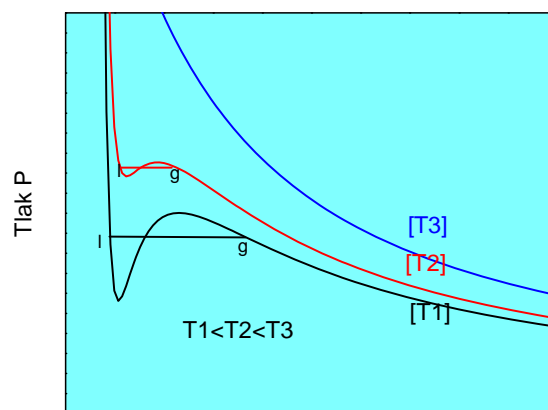
$$PV = nRT.$$

V této rovnici R je universální plynová konstanta jejíž hodnota je $8,314 J/K/mol$.

Molekuly ideálního plynu nemají objem (jsou to hmotné body) a silově na sebe nepůsobí. Grafické znázornění je na následujícím obrázku (R1). Jednotlivé křivky zvané izotermy platí pro konstantní teplotu.



Obr. R1



Obr. R2

Skutečný plyn se blíží ideálnímu při velkých objemech, nízkých tlacích a vysokých teplotách.

van der Waalsova stavová rovnice reálného plynu

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = R \cdot T,$$

kde $V_m = V/n$ je molární objem = Celkový objem soustavy / Látkové množství

b je vlastní objem molekul (konstanta; pro každý plyn má jinou hodnotu >0 ; lze najít z tabulek)

a/V_m^2 je kohézní tlak (má rozměr tlaku), který je mírou silového působení mezi molekulami ($a > 0$ je konstanta charakteristická pro daný plyn; lze najít z tabulek). Grafické znázornění je na obrázku R2.

Jednotlivé spojité křivky (izotermy) jsou vypočítány z Van der Waalsovy rovnice. Ty však nevystihují skutečné stavové chování, protože navyjadřují tvorbu kapalné fáze. To vystihují přímkami rovnoběžnými s osou x mezi body l a g.

Viriální stavová rovnice

$$PV_m = R.T \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right),$$

kde B(T), a C(T) jsou druhý a třetí viriální koeficient, závisící na teplotě. Tyto koeficienty byly pro některé plyny teoreticky určeny ze znalosti silové interakce mezi molekulami plynů pomocí statistické termodynamiky. Grafické znázornění je podobné tomu pro Van der Waalsovu rovnici.

Směsi plynů

Vztah mezi celkovým tlakem P nebo objemem V systému popisují dvě nové zákonitosti a dva pojmy.

Daltonův zákon – celkový tlak směsi P je roven součtu parciálních tlaků všech plynných složek P_i

$$P = \sum_{i=1}^N P_i,$$

kde N je počet plynných složek,

Parciální tlak plynné složky P_i je definován jako tlak, který by plyn měl, pokud by byl při dané teplotě T a daném látkovém množství n_i sám v celkovém objemu systému.

Daltonův zákon lze použít i pro směsi reálných plynů (kde každý plyn se řídí např. van der Waalsovou rovnicí). Jen pro směs ideálních plynů však platí, že $P_i = P \cdot X_i$, kde X_i je molární zlomek složky i .

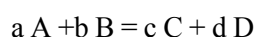
Amagatův zákon – celkový objem směsi V je roven součtu parciálních objemů všech plynných složek V_i

$$V = \sum_{i=1}^N V_i.$$

Parciální objem plynné složky V_i je definován jako objem, který by složka měla, pokud by při dané teplotě T , daném látkovém množství n_i a daném tlaku P byla v systému sama. Amagatův i Daltonův zákon lze použít i pro směsi reálných plynů, kde parciální tlak nebo objem vypočteme např. z Van der Waalsovy rovnice; lépe platí Amagatův zákon.

Chemické reakce

Pokud mezi složkami systému mohou probíhat chemické reakce, má to vliv na látková množství složek systému (mění to jejich látková množství). Tento vliv se pro obecnou reakce popsané stechiometrickou rovnicí:



vyjádří pomocí

Stechiometrických zákonitostí

$$-\frac{\Delta n_A}{a} = -\frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_C}{c} = \frac{\Delta n_D}{d} = \xi,$$

kde $\xi > 0$ je rozsah reakce, Δn_A , Δn_B , Δn_C , Δn_D (>0) jsou změny látkových množství reagujících látek (A,B,C,D) a a, b, c, d jsou stechiometrické koeficienty v rovnici reakce. Pomocí rozsahu reakce, počátečních látkových množství reagujících látek n^0 a stechiometrických koeficientů vyjádříme látková množství reagujících látek v daném okamžiku reakce:

$$\begin{aligned} n_A &= n_A^0 + \Delta n_A = n_A^0 - \xi a & n_B &= n_B^0 + \Delta n_B = n_B^0 - \xi b \\ n_C &= n_C^0 + \Delta n_C = n_C^0 + \xi c & n_D &= n_D^0 + \Delta n_D = n_D^0 + \xi d \end{aligned}$$

Stechiometrické zákonitosti vyjadřují skutečnost, že druh a počet atomů jsou při chemické reakci konstantní.

Změna stavu systému – termodynamický popis procesů - energie

Stav systému, který je popsán pomocí stavové rovnice, se může měnit; tj. v systému probíhají termodynamické

procesy. Ke každé takové změně je třeba energie. Rozeznáváme energii, kterou systém vyměňuje s okolím ve formě tepla a práce a energii, která je systému vlastní, je dána jen jeho stavem.

Teplota - q

je způsob přenosu energie mezi systémem a okolím, který předpokládá fyzický kontakt systému a okolí a jehož hnací silou je rozdíl teplot. Teplota přenáší energii z místa s vyšší teplotou do místa s teplotou nižší. Teplota přechází stěnami systému bez jejich zjevného mechanického pohybu. Přenos tepla je spojen s pohybem molekul. Množství tepla potřebného k dané změně teploty závisí na způsobu přenosu tepla (vlastnosti stěn, vlastnostech okolí) tj. na cestě, nejenom na vlastnostech systému.

Práce - w

je způsob přenosu energie mezi systémem a okolím, který je spojen s účinkem vnějších sil na systém. Pokud tento účinek je spojen s mechanickým pohybem stěn systému a tedy se změnou objemu systému, mluvíme o práci objemové. Pro velmi malé změny objemu (dV), lze pro tuto práci napsat rovnici:

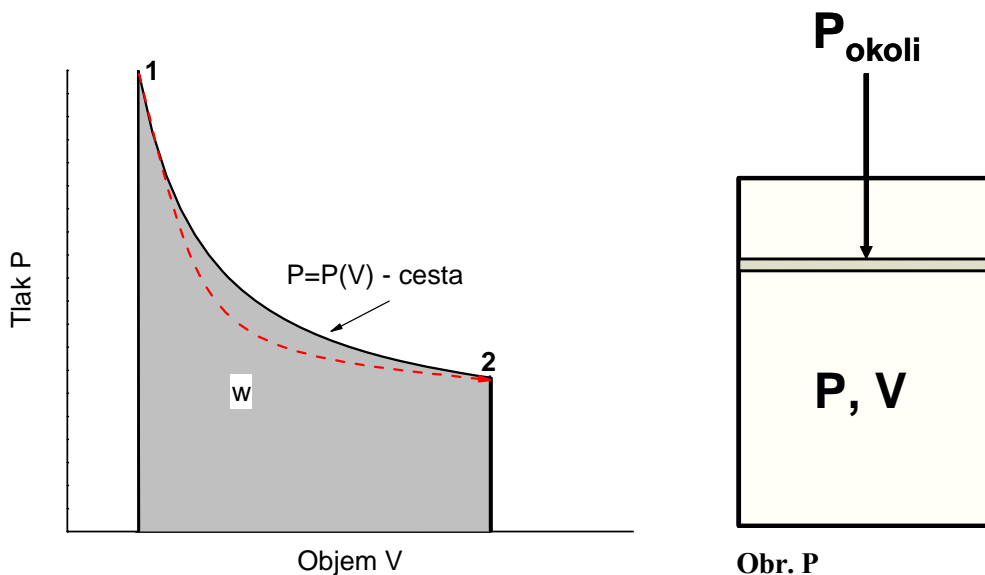
$$\delta w = -P_p \cdot dV,$$

kde P_p je překonávaný tlak, který je obecně funkcí objemu a teploty. Integrací této rovnice mezi objemem daným počátečním (p) a konečným (k) stavem systému se získá celková objemová práce

$$w = \int_1^2 -P_p \cdot dV.$$

Práce systémem přijátá a teplota přijatá od okolí jsou kladné (a naopak).

Z následujícího grafu je zřejmé, že práce je vyjádřena plochou pod křivkou $P=P(V)$, což je cesta, kterou se systém dostane z počátečního stavu 1 do stavu konečného 2. Pokud se cesta změní (čárkovaná křivka, červená křivka, změní se i práce). Tedy práce závisí na cestě, nezávisí jen na stavu systému.



Pojem objemové práce si lze představit pomocí pohybu pístu ve válci (viz Obr. P)

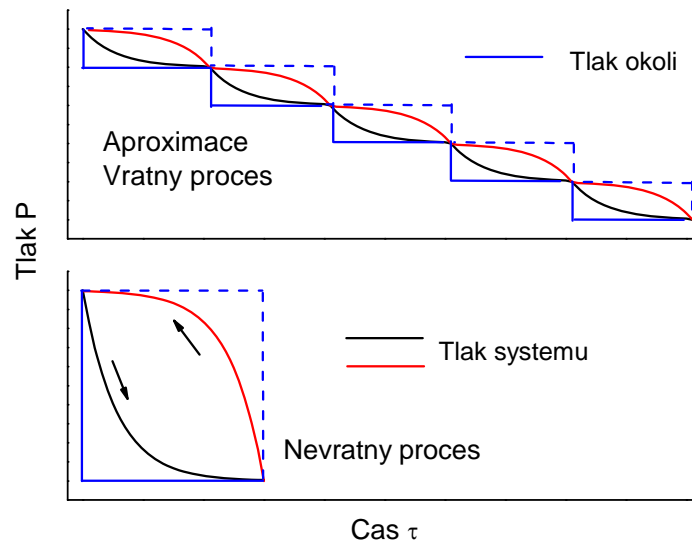
U **nevratné (ireverzibilní) expanze** se za P_p dosadí tlak okolí P_{ok} , který je vesměs konstantní. Pro tento případ

$$w_{ir} = \int_1^2 -P_p \cdot dV = -P_{ok} (V_2 - V_1).$$

U **vratných (reverzibilních) změn** systému, tj. takových, kde se v každém okamžiku dá směr procesu velmi malou

změnou vnějších parametrů obrátit, se za P_p dosadí ze stavové rovnice popisující látku v systému. Prakticky jde o pomalé procesy. To je vidět i z následujícího obrázku. Když se změní skokem tlak okolí na novou hodnotu, tlak systému reaguje na tuto změnu a snaží se dosáhnout nové rovnovážné hodnoty, tj. tlaku okolí. To trvá teoreticky nekonečně dlouhý čas, prakticky jde o čas konečný. Pokud je změna tlaku okolí velká, budou se tlak systému a tlak okolí lišit značně (viz. dolní část obrázku). To samozřejmě platí i pro opačnou změnu tlaku okolí (červená křivka pro tlak systému).

Pokud budeme tlak okolí měnit v menších skocích, budou se tlak systému a tlak okolí lišit podstatně méně (viz horní část obrázku). Proces bude ale pomalejší. Ale i v tomto případě se tlak P_p může měnit jak s objemem, tak s teplotou a závisí tak na průběhu procesu.



Vzhledem ke skutečnosti, že teplo a práce popisují přenos energie mezi systémem a okolím, nemohou tyto veličiny obecně záviset pouze na stavu systému, nejedná se tedy o stavové veličiny. Jejich velikost závisí na způsobu, kterým se realizují změny systému.

1. věta termodynamická, vnitřní energie

Zatímco teplo a práce závisí na cestě (způsobu), kterým se soustava dostane z počátečního do konečného stavu, ukázala experimentální zkušenost, že pro uzavřenou soustavu součet tepla a práce na cestě závislý není, závisí jen na počátečním a konečném stavu soustavy. To lze matematicky interpretovat tak, že tento součet je veličina, která má úplný (totální) diferenciál. Takové veličině se v termodynamice říká stavová funkce. Předchozí text lze matematicky zapsat jako:

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - PdV + \delta w'$$

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = q + w = q - \int_1^2 PdV + w'$$

Tyto rovnice vyjadřují zákon zachování energie pro uzavřený systém vyměňující s okolím teplo q , objemovou práci a rovněž práci jinou než objemovou $\delta w'$ (práce elektrická, povrchových sil). Symbol δ označuje malé množství, na rozdíl od symbolu d , který označuje malou změnu. Rovnice jsou zobecněním lidské zkušenosti.

1. Rovnice vyjadřují nemožnost sestavit stroj, který by cyklicky konal práci, aniž by od okolí odebíral teplo nebo snižoval vlastní energii (*perpetum mobile I. druhu*).
2. Rovnice definují změnu stavové funkce (veličiny) U - vnitřní energie při změně stavu systému. Změna U nezávisí na způsobu, jímž se systém dostane z počátečního (p) do konečného stavu (k).

Vnitřní energie je mírou pohybu molekul v systému (translační, rotační, vibrační pohyby atomů a pohyb elektronů), závisí tedy pouze na stavu systému.

První věta termodynamická definuje změnu U , ne její absolutní hodnotu. To je dáno zkušeností, že neexistuje stav, v němž by energie byla nulová. Proto, chceme-li určit hodnotu U , musíme definovat stav pro nějž $U = 0 \text{ J}$, tzv. standardní stav a počítat změny relativně k tomuto stavu. Výběr tohoto stavu musí respektovat fakt, že různé látky účastníci se termodynamického procesu mají různou vnitřní energii.

2. Věta termodynamická – Entropie

$$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta q}{T}$$

Tyto rovnice platí pro **uzavřený systém**. Vyplynají ze zobecněné lidské zkušenosti vyjádřené níže:

1. Rovnice vyjadřují nemožnost sestavit cyklicky pracující stroj, který by odebíral teplo od okolí a převáděl ho v rovnomocné množství práce (*perpetuum mobile 2. druhu*). Vždy se musí část tohoto tepla převést zpět do okolí.
2. Definuje **stavovou funkci S – entropii**, jejíž velmi malá změna dS je při vratných dějích rovna poměru tepla vyměněného soustavou s okolím a teploty (platí znaménko =); při nevratných změnách je tato změna větší než příslušný poměr tepla a teploty (platí znaménko >). Změna entropie při procesu nezávisí na cestě (způsobu provedení procesu), ale jen na rozdílu entropie v konečném (k) a počátečním (p) stavu systému při procesu.

Entropie je mírou neuspořádanosti systému, se zvyšováním neuspořádanosti roste.

Pro výpočet entropie lze principiálně použít vztah:

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T},$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T},$$

kde δq_{rev} reprezentuje teplo vyměněné s okolím při vratných dějích. U nevratných dějů musíme najít vratný proces (může být i myšlenkový), kterým se lze dostat z počátečního do konečného stavu systému stejného jako při studovaném nevratném procesu. Pak za δq_{rev} se dosadí teplo vyměněné s okolím při nalezeném vratném ději (toto teplo není totožné s teplem vyměněným s okolím při skutečném nevratném ději).

Druhá věta termodynamiky podobně jako první hovoří o změnách stavové funkce entropie. Na rozdíl od vnitřní energie U však experimentální zkušenost vedla k formulaci

3. Věta termodynamiky – absolutní entropie (Nernstův teorém)

$$\text{dokonalý krystal} \quad S(T = 0 \text{ K}) = 0 \text{ J / K / mol}$$

Jestliže entropii každého prvku v některém jeho krystalickém stavu položíme pro teplotu $T=0 \text{ K}$ rovnu nule, pak entropie každé látky bude mít konečně velkou kladnou hodnotu; pro $T=0 \text{ K}$ však u látek dokonale krystalických entropie nabývá nulové hodnoty.

Jak vnitřní energie, tak entropie jsou pro uzavřený homogenní systém, kde se nemění látkové množství složek funkcemi

stavových proměnných p, T, V_m . Protože však platí stavová rovnice, jsou závislé jen na dvou tj. platí

$$U=U(T,P); \quad U=U(T,V_m); \quad U=U(P,V_m)$$

a podobně pro entropii. Obě stavové funkce U a S mají úplný (totální diferenciál) dU jako např.:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$$

pro vnitřní energii jako funkci teploty a tlaku. Člen v první závorce udává, jak se mění vnitřní energie s teplotou, je-li tlak konstantní; člen v druhé závorce udává změnu U s tlakem při konstantní teplotě T .

Další stavové funkce

Zavádějí se pro zjednodušení matematického popisu systémů. Jsou to:

Entalpie - H

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + d(PV) = \delta q + VdP + \delta w'$$

Molární tepelné kapacity za konstantního tlaku a objemu

$$C_{Pm} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad C_{Vm} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Pro závislost molárních tepelných kapacit na teplotě se velmi často používají vztahy

$$C_{Pm} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad C_{Vm} = A' + B'T + C'T^2 + D'T^{-2}$$

kde konstanty A, B, C, D a A', B', C', D' jsou charakteristické pro každou látku (tabelované).

Helmholtzova energie - F

$$F = U - TS$$

$$dF = \delta q - P.dV + \delta w' - TdS - SdT$$

Gibbsova energie- G

$$G = H - TS$$

$$dG = dq + VdP + \delta w' - TdS - SdT$$

Spojené formulace první a druhé věty termodynamické

$$dU = \delta q - PdV + \delta w' \leq TdS - PdV + \delta w' \quad I.$$

$$dH = \delta q + VdP + \delta w' \leq TdS + VdP + \delta w' \quad II.$$

$$dF = \delta q - PdV + \delta w' - TdS - SdT \leq -PdV - SdT + \delta w' \quad III.$$

$$dG = \delta q + VdP + \delta w' - TdS - SdT \leq VdP - SdT + \delta w' \quad IV.$$

V předcházejících čtyřech rovnicích znaménko $<$ platí pro **nevratné děje** a znaménko $=$ pro **vratné děje**.

Spojené formulace 1. a 2. věty umožňují určit vzorce pro závislost stavových funkcí na stavových proměnných. Ve většině zadání klasické termodynamiky se nesetkáme s jinou než objemovou (tj. $\delta w' = 0$ J).

Pozn.:

Vzorce odvozené z rovnic pro vratné děje je možné použít obecně i pro děje nevratné, uvědomíme-li si, že změny stavových funkcí u nevratných dějů určujeme ze změn těchto funkcí u myšlenkových vratných dějů, pracujících mezi stejným počátečním a konečným stavem jako studovaný děj nevratný.

Z definice molárních tepelných kapacit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = nC_{Vm} \quad [V], \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = nC_{Pm} \quad [P]$$

Ze spojených formulací č. III. a IV.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S [V], \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S [P]$$

Ze spojených formulací č. I. a II.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_{Vm}}{T} [V], \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{nC_{Pm}}{T} [P]$$

Ze spojených formulací č. III. a IV a Maxwellových podmínek pro existenci úplného diferenciálu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p [T], \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V [T]$$

Ze spojených formulací I. a II. a předcházejících závislostí

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P, & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nC_{Pm} - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

Z definice úplného diferenciálu U jako funkce V, T a předcházejících vztahů

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = nC_{Vm} dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV - PdV \\ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P &= nC_{Vm} + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

Z posledních tří rovnic vyplývá vztah pro rozdíl molárních tepelných kapacit za konstantního tlaku a objemu:

$$C_{pm} = C_{Vm} + \frac{T}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Ze spojené formulace IV a definice Gibbsovy energie lze odvodit vztahy

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S = \frac{G-H}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_V &= V \end{aligned}$$

S využitím výše uvedených rovnic a se znalostí stavové rovnice systému, závislosti molárních tepelných kapacit na teplotě,

je možné určit změny stavových funkcí při různých procesech. Např. za konstantního objemu [V]

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \int_{T_1}^{T_2} nC_{Vm} dT = \int_{T_1}^{T_2} n(A' + B'T + CT^2 + D'T^{-2}) dT [V] \\ \Delta U &= n \left(A'(T_2 - T_1) + \frac{B'}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C'}{3}(T_2^3 - T_1^3) - D'(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \right) [V] \end{aligned}$$

Analogicky

$$\Delta H = n \left(A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3}(T_2^3 - T_1^3) - D(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \right) [P]$$

$$\Delta S = n \left(A \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + B(T_2 - T_1) + \frac{C}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{D}{2}(T_2^{-2} - T_1^{-2}) \right) [P]$$

$$\Delta S = n \left(A' \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + B'(T_2 - T_1) + \frac{C'}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{D'}{2}(T_2^{-2} - T_1^{-2}) \right) [P]$$

Pro změny Gibbsovy a Helmholtzovy energie lze využít vztahů

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T_2 S_2 + T_1 S_1 = \Delta H - T_2 \Delta S + (T_1 - T_2) S_1$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - T_2 S_2 + T_1 S_1 = \Delta U - T_2 \Delta S + (T_1 - T_2) S_1$$

TEPLO, PRÁCE, ZMĚNY STAVOVÝCH FUNKCÍ

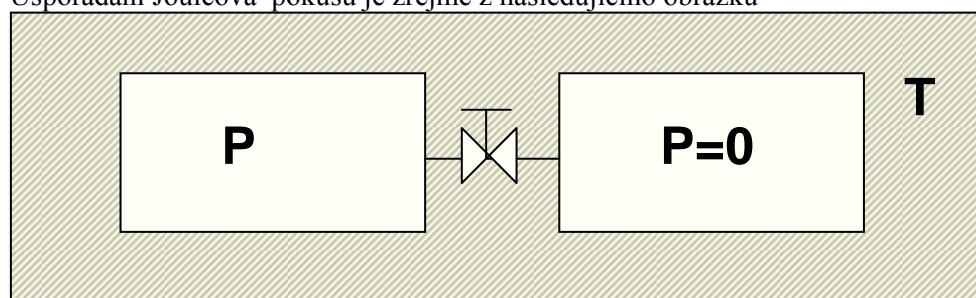
PROCESY BEZ ZMĚN SKUPENSTVÍ A POČTU MOLEKUL

Ideální plyn

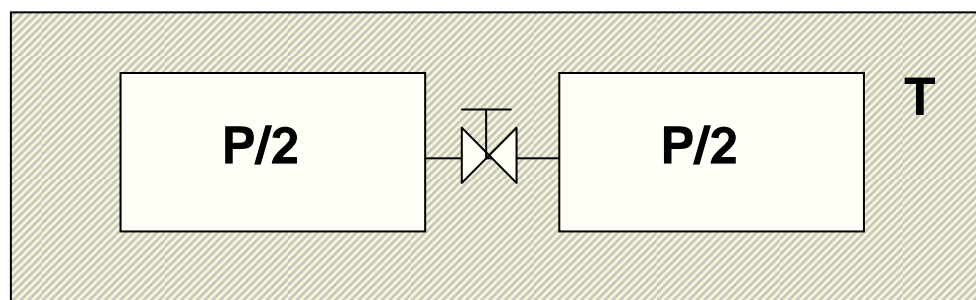
Vnitřní energie U , entalpie H , molární tepelné kapacity ideálního plynu závisí pouze na teplotě, ne na tlaku nebo objemu. To vyplývá z Jouleova pokusu i z rovnic uvedených výše, v nichž použijeme stavovou rovnici ideálního plynu. Např.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \xrightarrow{id. plyn} -T \frac{nR}{P} + \frac{nRT}{P} = 0$$

Uspořádání Jouleova pokusu je zřejmé z následujícího obrázku



Stav 1



Stav 2
 $w=0, q=0$
 $\Delta U=0 \rightarrow U=U(T)$

Systém sestává ze dvou zásobníků se stejným objemem ponořených v termostatu o teplotě T . Na počátku je v jednom zásobníku zředěný plyn o tlaku P , v druhém je vakuum. Při otevření ventilu mezi zásobníky plyn expanduje do vakua ($P_{prek}=0, w=0$) a tlaky se vyrovnají. Při expanzi se teplota v termostatu nezměnila, tedy $q=0$. Protože tlak a objem plynu se změnily, ale vnitřní energie ne, vyplývá z pokusu, že vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na teplotě.

Ekvipartiční princip

Změna vnitřní energie U v důsledku přenosu tepla a práce mezi systémem a okolím se u ideálního plynu uloží do energie pohybu jeho molekul. Pro molekulu s N atomy, která může obecně konat $3N$ pohybů, platí :

Translační pohyb: 3 možnosti, tj. celkem $3 \cdot 0,5RT$

Rotační pohyb: Lineární 2 možnosti, tj. celkem $2 \cdot 0,5RT$

Nelineární 3 možnosti, tj. celkem $3 \cdot 0,5RT$

Vibrační pohyb: Lineární(3N-3-2) možností, tj. celkem $(3N-5) RT$

Nelineární (3N-3-3) možností, tj. celkem $(3N-6) RT$

Pak lze psát

$$U=U_0 + 3 \cdot 0,5RT + 2 \cdot 0,5RT + (3N-5) \cdot RT \quad \text{pro lineární molekuly}$$

$$U=U_0 + 3 \cdot 0,5RT + 3 \cdot 0,5RT + (3N-6) \cdot RT \quad \text{pro nelineární molekuly}$$

U_0 je energetický člen zahrnující např. energii elektronů.

Teplu a práce u procesů s ideálním plynem (komprese, expanze) závisí na způsobu, jakým se soustava dostane z počátečního do konečného stavu tj. na závislosti $P=P(V)$

Vratné procesy

	$P-V$	$\delta w =$	$\delta q =$	$q =$	$w =$
[V]	$V = konst$	0	dU	ΔU	0
[P]	$P = konst$	$-P \cdot dV$	dH	ΔH	$-p \cdot (V_2 - V_1)$
[T]	$P \cdot V = konst$	$-n \cdot RT \cdot dV/V$	$-dw$	$-w$	$-n \cdot RT \cdot \ln(V_2/V_1)$
$q=0$	$P \cdot V^\kappa = konst$	$-P_1 V_1^\kappa \cdot dV/V^\kappa$	0	0	$-P_1 V_1^\kappa \cdot (V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa}) / (1-\kappa)$ $n \cdot C_{Vm} \cdot (T_2 - T_1)$

$\kappa = C_{Pm}/C_{Vm}$. Další vztahy lze odvodit pomocí stavové rovnice ideálního plynu

Odvození pro vratné procesy izotermní a adiabatické

$$[T] \quad \delta w = -PdV =^{rev} -\frac{nRT}{V} dV$$

Integrací mezi objemy V_1 a V_2 dostaneme (T je konstanta)

$$w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nRT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

Protože vnitřní energie ideálního plynu závisí pouze na teplotě a tedy se při izotermním procesu nemění, pak

$$\Delta U = 0 = q + w \quad \text{a} \quad w = -q$$

Proces adiabatický [q=0]

$$\delta w = -PdV =^{rev} -nRT \frac{dV}{V} =^{q=0} dU = nC_{Vm} dT$$

V tomto případě se teplota s objemem mění. Proto postupujeme tak, že členy s teplotou separujeme do jednoho sčítance, členy s objemem do druhého sčítance a předpokládáme, že C_{Vm} nezávisí na teplotě, tj. $C_{Vm} = A'$ (první člen v rozvoji závislosti molární tepelné kapacity za [V] na teplotě). Pak

$$\frac{dV}{V} + \frac{C_{Vm}}{R} \frac{dT}{T} = 0 \rightarrow \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} + \frac{C_{Vm}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = 0 \rightarrow \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \frac{C_{Vm}}{R} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 0$$

a po úpravě

$$T_2 V_2^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}$$

To je rovnice vratné adiabaty. Další rovnice dostaneme dosazením ze stavové rovnice ideálního plynu např. za T.

Nevratná expanze

	P - V	δw =	δq =	q =	w =
$[T]$	$P_{vn.}=konst$	$-P_{vn.}dV$	$-dw$	$-w$	$-P_{vn.}(V_2-V_1)$
$q=0$	$P_{vn.}=konst$	$-P_{vn.}dV=C_V.dT$	0	0	$-P_{vn.}(V_2-V_1)=\Delta U$ $n.C_{Vm.}(T_2-T_1)$

Změny stavových funkcí (vratné procesy)

	dU =	dH =	dS =	dG =
$[V]$	$nC_{Vm}dT$	$nC_{Pm}dT$	$nC_{Vm}dT/T$	$dU-d(TS)$
$[P]$	$nC_{Vm}dT$	$nC_{Pm}dT$	$nC_{Pm}dT/T$	$dH-d(TS)$
$[T]$	0	0	$-nRdP/P$ $nR dV/V$	VdP TdS
$q=0$	$nC_{Vm}dT$	$nC_{Pm}dT$	0	$dU-d(TS)$ $dH-d(TS)$

Z poslední tabulky a vyjádření závislostí molárních tepelných kapacit na teplotě dostaneme

$$\Delta U = n \left(A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3}(T_2^3 - T_1^3) - D(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \right)$$

$$\Delta H = n \left(A(T_2 - T_1) + \frac{B}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{C}{3}(T_2^3 - T_1^3) - D(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \right)$$

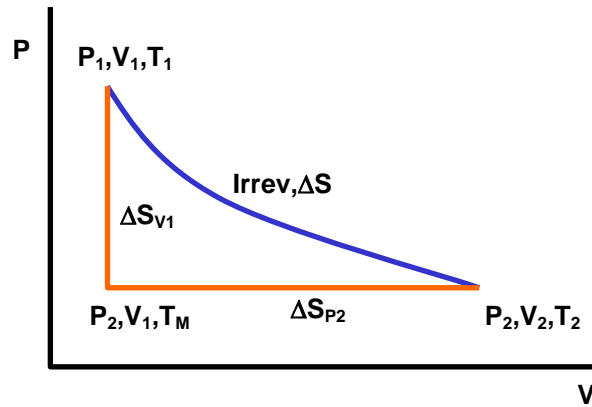
$$\Delta S = n \left(A \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + B(T_2 - T_1) + \frac{C}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{D}{2}(T_2^{-2} - T_1^{-2}) \right) \quad [V]$$

$$\Delta S = n \left(A \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + B(T_2 - T_1) + \frac{C}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{D}{2}(T_2^{-2} - T_1^{-2}) \right) \quad [P]$$

$$\Delta S = -nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad [T] \quad \Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad [T]$$

$$\Delta G = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad [T]$$

Pro nevratný proces s ideálním plynem je třeba najít (třeba myšlenkově) vratný proces (nebo několik vratných procesů), kterým se dostaneme z počátečního do konečného stavu nevratného procesu. Protože entropie je stavová funkce a nezávisí proto na cestě, musí být změna entropie stejná pro nevratný proces i proces vratný. Možný přístup je vidět z následujícího obrázku:



Pak změna entropie pro nevratný proces (modrá křivka) je rovna součtu entropií pro proces za konstantního objemu V_1 a konstantního tlaku P_2 (červené přímky). Platí vztahy

$$\Delta S_{V_1} = n \int_{T_1}^{T_M} \frac{C_{V_m}}{T} dT \quad \Delta S_{P_2} = n \int_{T_1}^{T_M} \frac{C_{P_m}}{T} dT \quad \Delta S = \Delta S_{V_1} + \Delta S_{P_2}$$

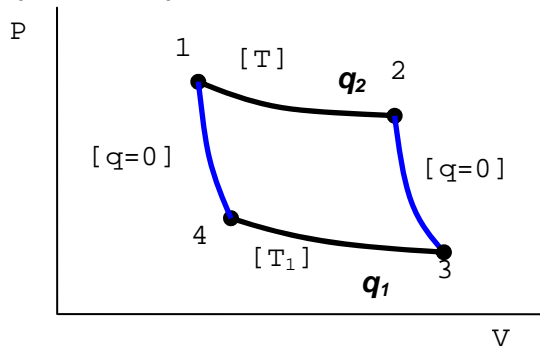
$$T_M = T_1 \frac{P_2}{P_1}$$

Carnotův vratný cyklus s ideálním plynem

Tento cyklus zahrnuje následující děje

1. Vratná izotermní expanze ze stavu (P_1, V_1, T_2) do stavu (P_2, V_2, T_2) - teplo q_2
2. Vratná adiabatická expanze ze stavu (P_2, V_2, T_2) do stavu (P_3, V_3, T_1) - práce $-w_{ad}$
3. Vratná izotermní komprese ze stavu (P_3, V_3, T_1) do stavu (P_4, V_4, T_1) - teplo q_1
4. Vratná adiabatická komprese ze stavu (P_4, V_4, T_1) do stavu (P_1, V_1, T_2) - práce w_{ad} .

Grafické znázornění cyklu je na následujícím obrázku



Účinnost vratného Carnotova cyklu

$$\eta = -\frac{w}{q_2} = \frac{q_1 + q_2}{q_2}$$

Použitím vztahů pro výpočet tepla při izotermních procesech cyklu

$$q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad q_2 = nRT_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

a vztahu popisující vratnou adiabatickou expanzi a kompresi mezi teplotami T_1 a T_2

$$T_2 V_2^{\kappa-1} = T_1 V_3^{\kappa-1} \quad T_2 V_1^{\kappa-1} = T_1 V_4^{\kappa-1}$$

lze vztah pro účinnost zapsat jako

$$\eta = -\frac{w}{q_2} = \frac{q_1 + q_2}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Z 2. věty termodynamické lze dokázat tvrzení: **Účinnost vratného Carnotova cyklu nezávisí na náplni**

Pozn.: Pokud by účinnost byla na náplni závislá, pak by spojením dvou vratných cyklů, jednoho, který by při teplotě T_2 od okolí přijímal teplo q_2 a do okolí při teplotě T_1 odevzdával teplo q_1 a druhého, který by od okolí při teplotě T_1 přijímal teplo q_1 a při teplotě T_2 odevzdával do okolí teplo $q_3 < q_2$ sestavit cyklus, který by odebíral od okolí teplo $q_2 - q_3$, a konal práci, aniž by odevzdával teplo do okolí. To je v rozporu s 2. větou termodynamickou.

Nezávislost účinnosti vratného Carnotova cyklu na náplni, umožnila Kelvinovi definovat absolutní teplotu pomocí tepla vyměněného při vratném izotermním ději Carnotova cyklu. Zavedl tuto termodynamickou teplotu T_T úměrností

$$q \approx T_T$$

Vztah mezi již zavedenou teplotou *plynového teploměru* a teplotou termodynamickou lze ukázat z následujících vztahů

$$\eta_r = \frac{q_1 + q_2}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_{T2}}{T_{T1}}$$

Poslední rovnost platí jen, pokud

$$T \approx T_T$$

Protože jak teplota *plynového teploměru*, tak termodynamická teplota mají vyhovovat Celsiově stupnici, je konstanta úměrnosti v předchozí rovnici rovna 1 a

$$T = T_T$$

Další tvrzení vyplývající z 2. věty termodynamické: **Účinnost nevratného Carnotova cyklu je menší než účinnost vratného cyklu.**

$$\eta_{irrev} = -\frac{w}{q_2} = \frac{q_1 + q_2}{q_2} < \eta_{rev} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

Úpravou vztahu pro účinnost vratného Carnotova cyklu dostaneme vztah

$$\eta = \frac{q_1 + q_2}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0$$

Poslední vztah ukazuje na možnost existence stavové funkce definované pro vratný izotermní proces poměrem q/T . Tuto stavovou funkci, označíme S a nazveme ji *entropie*. Protože zatím byla odvozena jen na základě vratného Carnotova cyklu je nutné provést zobecnění pro nevratný Carnotův cyklus. Pak z výrazu pro účinnost dostaneme

$$\eta_{irrev} = \frac{q_1 + q_2}{q_2} < \eta_{rev} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} \leq 0 = \Delta S_{czklus}$$

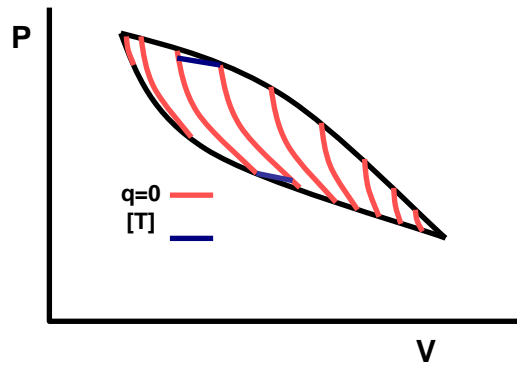
Spojením vztahů pro vratný a nevratný Carnotův cyklus lze dojít k definici entropie pro vratný a nevratný izotermní proces

$$\frac{q}{T} \leq \Delta S,$$

Kde znaménko = platí pro vratný proces a < pro proces nevratný.

Obecný cyklus

Pro zobecnění pojmu entropie odvozeného výše jen pro izotermní proces lze použít obecný vratný cyklus (viz následující obrázek).



Obečný cyklus můžeme rozdělit pomocí vratných adiabát (červené křivky) a vratných izoterm (modré křivky) na řadu vratných Carnotových cyklů. Čím bude cyklů více, tím více se modré izotermy budou blížit křivce obecného cyklu. Protože pro každý Carnotův cyklus platí vztahy uvedené výše, můžeme speciálně pro obrázek psát

$$\sum_{i=1}^{20} \left(\frac{q_i}{T_i} \right)^{rev} = 0$$

Pokud bude počet cyklů velmi velké číslo, pak součet nahradíme integrálem a protože sčítáme přes cyklus půjde o integrál kruhový. Tedy

$$\oint \frac{\delta q^{rev}}{T} = 0 = \oint dS$$

$$dS = \frac{\delta q^{rev}}{T}$$

Podobným myšlenkovým postupem pro procesy nevratné dostaneme vztahy

$$\oint \frac{\delta q^{irev}}{T} < 0 = \oint dS$$

$$dS > \frac{\delta q^{irev}}{T}$$

Spojením vztahů pro vratné a nevratné procesy dostaneme vztah

$$dS \geq \frac{\delta q}{T},$$

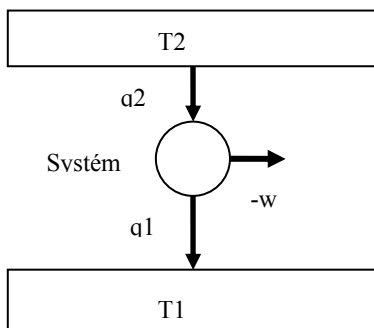
kde znaménko = platí pro vratné procesy a znaménko > pro děje nevratné.

Entropie S – mikroskopický pohled

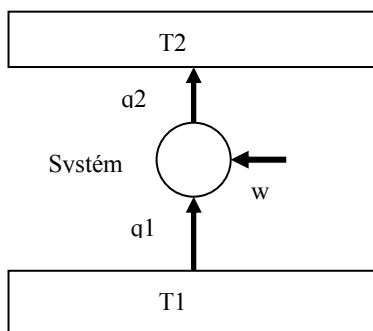
Z hlediska mikroskopického je entropie mírou neuspořádanosti systému s růstem neuspořádanosti roste. Proto kapaliny mají nižší entropii než plyny.

Praktické využití Carnotova cyklu

Pomocí Carnotova cyklu můžeme aproximovat činnost parního stroje. Ten si lze schématicky znázornit následující kresbou jako dvě lázně o teplotách T_2 a T_1 ($T_2 > T_1$) a systém (pracovní stroj), který koná práci. U parního stroje jde o napuštění páry do pístu (T_2), její rychlá expanze, vyfouknutí obsahu pístu (T_1) a rychlý návrat pístu zpět. Účinnosti takového cyklu jsou asi 50%.



Kromě přímého Carnotova cyklu se v ledničce nebo v tepelném čerpadle setkáme s obráceným Carnotovým cyklem (viz následující obrázek). Zde se teplo q_1 odebírá od chladnějšího zásobníku s teplotou T_1 . To je možné jen když se stroji dodá práce. Část tepla se pak převede na teplejší zásobník.



Nernstův teorém

Tento teorém nebo 3. věta termodynamiky je zobecněním experimentů s určováním změn entropie při fázových přechodech síry kosočtverečné (kos.) na jednoklonnou (jedn.) při 368,5 K nebo fázové přechody bílého a šedého cínu, chemických reakcí.

Pro proces

$$S(\text{kos.}) \rightarrow S(\text{jedn.}) \quad T=368,5 \text{ K}$$

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{368,5} = S(\text{jedn.}) - S(\text{kos.})$$

$$S(\text{jedn.}) = S_0^{\text{jed.}} + \int_0^{368,5} \frac{C_{Pm}(\text{jedn.})}{T} dT$$

$$S(\text{kos.}) = S_0^{\text{kos.}} + \int_0^{368,5} \frac{C_{Pm}(\text{kos.})}{T} dT$$

Lze naměřit závislost C_{Pm} obou modifikací na teplotě i změnu entalpie vratného přechodu při 368,5 K. Pak Z experimentálních hodnot a těchto rovnic vychází

$$S_0^{\text{kos.}} - S_0^{\text{jedn.}} = -0,13 \pm 0,65 \text{ J/K/mol}$$

Vzhledem k přesnosti měření lze říci, že při $T=0 \text{ K}$ by nedošlo při daném fázovém přechodu ke změně entropie. A proto lze entropie obou fázových modifikací při této teplotě položit rovny 0.

Výpočet absolutních entropií

Třetí věta termodynamická dává možnost u sloučeniny u níž nastávají fázové přechody při teplotách T_1, T_2, \dots, T_n lze vypočítat absolutní entropii při $T > T_n$ podle vztahu

$$S = 0 + \sum_{i=0}^{n-1} \int_{T_i}^{T_{i+1}} \frac{C(T)_{i,P}}{T} \cdot dT + \sum_{i=1}^n \frac{\Delta H(T_i)_{\text{fáz.}}}{T_i} + \int_{T_n}^T \frac{C(T)_{n+1,P}}{T} \cdot dT$$

kde $C(T)_{i,P}$ je tepelná kapacita za konstantního tlaku u látky ve fázovém stavu i , $T_0 = 0 \text{ K}$ a $\Delta H(T_i)_{\text{fáz.}}$ je teplo fázového přechodu při teplotě T_i .

Změny stavových funkcí u reálných plynů, kapalin, pevných látek

U reálných látek (plyny, kapaliny, pevné látky) jak vnitřní energie, tak entalpie závisí na teplotě a tlaku nebo na teplotě a objemu. Pro výpočty změn stavu reálného plynu lze použít vhodnou stavovou rovnici (jako je např. van der Waalsova stavová rovnice). Pro zjednodušení některých odvozených vztahů zavedl Lewis další stavové funkce a to

Fugacity

Zavedení tohoto pojmu vychází z analogie se změnou Gibbsovy energie ideálního plynu při konstantní teplotě

$$dG = VdP \rightarrow \text{id. plyn} \quad nRT \frac{dP}{P} = nRT d \ln P, \quad [T]$$

U reálných látek se pak analogicky fugacita definuje vztahy

$$dG = VdP = nRT d \ln f, \quad [T]$$

$$\text{id. plyn; } (P \rightarrow 0 \text{ Pa}); V_m \rightarrow \infty \text{ m}^3 \quad f = P$$

Integrací při konstantní teplotě:

$$G(T, P) = G^0(T, P^0) + nRT \ln \left(\frac{f}{f^0} \right), \quad [T]$$

kde integrace byla provedena od referenčního stavu (též standardního) stavu, označeného horním indexem 0.

Pro plyn popsany van der Waalsovou stavovou rovnicí pro fugacitu platí vztah:

$$\ln(f) = \frac{P \cdot V_m}{RT} - 1 + \ln \left(\frac{R \cdot T}{V_m - b} \right) - \frac{a}{R \cdot T \cdot V_m}$$

Fázové přeměny

jsou procesy za $[P, T]$ při nichž dochází ke změně skupenství

$$A(f_1) = A(f_2)$$

f_1 a f_2 označují dvě různá skupenství látky A (např.: kapalina - pevná látka, kapalina - pára). Pak pro libovolnou vratnou fázovou změnu (f) lze napsat:

$$\Delta U_f = q_p + w$$

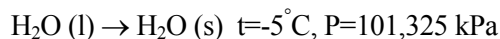
$$q_p = \Delta H_f \quad w = -P(V_{f_2} - V_{f_1})$$

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} \quad \Delta G_f = \Delta H_f - T_f \Delta S_f$$

Pro nevratné změny je nutné pro výpočet změn entropie a Gibbsovy energie najít takový vratný proces, kterým se dostaneme z počátečního stavu (látka ve fázi f1) do konečného stavu (látka ve fázi f2)

Změny entalpie při fázových přeměnách jsou tabelované.

Př.: Změna entropie pro nevratné tuhnutí vody při -5°C



Tento nevratný proces myšlenkově vyjádříme pomocí třech vratných procesů

1. Vratný ohřev kapalné vody z -5°C na 0°C

$$\Delta S_1 = n \int_{268,15}^{273,15} \frac{C_{pm}(l)}{T} dT$$

2. Vratné ztuhnutí kapalné vody na led při 0°C

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{tuhn}}{273,15}$$

3. Vratné ochlazení ledu z 0°C na -5°C

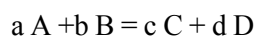
$$\Delta S_3 = n \int_{268,15}^{273,15} \frac{C_{pm}(s)}{T} dT$$

$$\Delta S_{ir} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Chemické reakce

Jsou procesy za $[p,T]$ při nichž dochází ke změně druhu a počtu molekul. Druh a počet atomů se při chemických reakcích nemění.

Pro reakci



je reakční teplo

$$q_p = \Delta H = \Sigma(\text{entalpií látek po proběhnutí reakce}) - \Sigma(\text{entalpií látek ve výchozí směsi}),$$

kde Σ označuje součet. Po rozepsání:

$$q_p = n(C) \cdot H(C) + n(D) \cdot H(D) - n(A) \cdot H(A) - n(B) \cdot H(B) - n^0(C) \cdot H(C) - n^0(D) \cdot H(D) - n^0(A) \cdot H(A) - n^0(B) \cdot H(B),$$

kde n označuje látkové množství příslušné složky a horní index 0 se vztahuje na stav výchozí směsi (počátku reakce).

Po vyjádření látkových množství pomocí výchozích látkových množství a rozsahu reakce, tj např.

$$n(D) = n^0(D) + \xi d; \quad n(A) = n^0(A) - \xi a \text{ dostaneme vztah}$$

$$q_p = \xi [c \cdot H(C) + d \cdot H(D) - a \cdot H(A) - b \cdot H(B)] = \xi \Delta H_r$$

Pro určení hodnot H je nutné definovat referenční stav v němž je její hodnota 0 J. Vzhledem k tomu, že v chemických reakcích se nemění počet ani druh atomů definuje se

Slučovací teplo sloučeniny (ΔH_{sl}^0) = teplo, které se uvolní nebo spotřebuje za konstantního tlaku při vzniku jednoho molu sloučeniny z prvků ve standardním stavu.

Jde tedy o změnu entalpie při procesu vzniku jednoho molu sloučeniny z prvků ve standardním stavu. U prvků ve

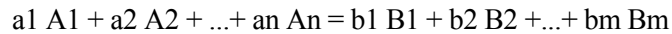
standardním stavu jsou slučovací tepla rovna 0.

Pozn.: horní index 0 označuje veličinu vztahenou na standardní stav.

Standardní stav prvku: nejstabilnější modifikace prvku při dané teplotě a tlaku [O₂, N₂, Cl₂, C(grafit), F₂]

Reakční teplo pomocí slučovacích tepel

U reakce s výchozími látkami A₁ ... A_n a produkty B₁ ... B_m



$$q_p = \xi \cdot [b_1 \cdot \Delta H_{sl}^0(B_1) + b_2 \cdot \Delta H_{sl}^0(B_2) + \dots + b_m \cdot \Delta H_{sl}^0(B_m) - a_1 \cdot \Delta H_{sl}^0(A_1) - a_2 \cdot \Delta H_{sl}^0(A_2) - \dots - a_n \cdot \Delta H_{sl}^0(A_n)]$$

V obecné podobě lze předcházející rovnici zapsat jako

$$q_p = \xi \left(\sum_{\text{produkty}}^m \nu_p \Delta H_{sl}^0(p) - \sum_{\text{výchl.}}^n \nu_v \Delta H_{sl}^0(v) \right) = \xi \Delta H_r \quad ,$$

kde ν je stechiometrický koeficient, písmeno (p) označuje produkty reakce a písmeno (v) výchozí látky v reakci.

Změny entropie při chemické reakci

$$\Delta S = \xi \left(\sum_{\text{produkty}}^m \nu_p S^0(p) - \sum_{\text{výchl.}}^n \nu_v S^0(v) \right) = \xi \Delta S_r \quad ,$$

Pro výpočet se obvykle použijí tabelované hodnoty absolutních entropií S⁰.

Pozn.: Lze najít i hodnoty slučovacích entropií jako změnu entropie při vzniku 1 molu sloučeniny z prvků ve standardním stavu.

Změny Gibbsovy energie při chemické reakci

$$\Delta G = \xi \left(\sum_{\text{produkty}}^m \nu_p \Delta G_{sl}^0(p) - \sum_{\text{výchl.}}^n \nu_v \Delta G_{sl}^0(v) \right) = \xi \Delta G_r \quad ,$$

V tabulkách lze nalézt hodnoty slučovacích Gibbsových energií ΔG_{sl}^0 . Lze použít i hodnoty spočítané na základě slučovacích entalpií a absolutních entropií tj.

$$\Delta G^0 = \Delta H_{sl}^0 - TS^0.$$

Tyto přístupy se však nesmí pro různé složky jedné reakce kombinovat.

Reakční teplo z kombinace reakcí - Hessův zákon

Jsou-li reakční tepla reakcí popsaných stechiometrickými rovnicemi R₁, ..., R_K rovna $\Delta H_{r1}, \dots, \Delta H_{rK}$ a je-li reakce R_L vyjádřitelná jako lineární kombinace reakcí R₁ až R_K tj.

$$R_L = C_1 R_1 + C_2 R_2 + \dots + C_K R_K,$$

kde C₁, ..., C_K jsou koeficienty této kombinace, pak rovněž platí

$$\Delta H_{rL} = C_1 \cdot \Delta H_{r1} + C_2 \cdot \Delta H_{r2} + \dots + C_K \cdot \Delta H_{rK}$$

Analogické vzorce platí pro ΔS_{rL} a ΔG_{rL} pokud známe změny entropie a Gibbsovy energie při jednotlivých reakcích.

Závislost reakčního tepla na teplotě - Kirchhoffův zákon

Pro reakci

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \dots + a_n A_n = b_1 B_1 + b_2 B_2 + \dots + b_m B_m$$
$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p = \sum_{\text{prod.}}^m \nu_p C_{pm}(p) - \sum_{\text{výchl.}}^n \nu_v C_{pm}(v).$$

Po integraci

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T1) + \int_{T1}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T1) + \Delta A(T - T1) + \frac{\Delta B}{2}(T^2 - T1^2) + \frac{\Delta C}{3}(T^3 - T1^3) - \Delta D\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T1}\right)$$

V poslední rovnici $T1$ je teplota při níž je známé reakční teplo ΔH_r a

$$\Delta A = \sum_{prod.}^m \nu_p A(p) - \sum_{vychl.}^n \nu_v A(v) \quad \Delta B = \sum_{prod.}^m \nu_p B(p) - \sum_{vychl.}^n \nu_v B(v)$$

$$\Delta C = \sum_{prod.}^m \nu_p C(p) - \sum_{vychl.}^n \nu_v C(v) \quad \Delta D = \sum_{prod.}^m \nu_p D(p) - \sum_{vychl.}^n \nu_v D(v)$$

kde A,B,C,D jsou koeficienty ve vyjádření závislosti molární tepelné kapacity za konstantního tlaku na teplotě $C_{pm} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$ pro každou látku.

Podobně pro závislost změny reakční entropie ΔS_r na teplotě T

$$\Delta S_r(T) = \Delta S_r(T1) + \int_{T1}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_r(T) = \Delta S_r(T1) + \Delta A \ln\left(\frac{T}{T1}\right) + \Delta B(T - T1) + \frac{\Delta C}{2}(T^2 - T1^2) - \frac{\Delta D}{2}(T^{-2} - T1^{-2})$$

Pro závislost změny reakční Gibbsovy energie ΔG_r na teplotě při konstantní teplotě lze ve většině případů použít vztah

$$\Delta G_r(T) = \Delta H_r(T) - T \Delta S_r(T) \quad [P]$$

nebo ze vztahu

$$\left(\frac{\partial(\Delta G_r T^{-1})}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_r(T)}{T^2} \quad [P]$$

Integrací při konstantním tlaku a s využitím výrazu pro závislost ΔH_r na teplotě dostaneme

$$\frac{\Delta G_r(T)}{T} = \frac{\Delta G_r(T1)}{T1} - \left(\Delta H_r(T1) - AT1 - \frac{\Delta B}{2}T1^2 - \frac{\Delta C}{3}T1^3 + \Delta DT1^{-1}\right)(T^{-1} - T1^{-1}) + \Delta A \ln\left(\frac{T}{T1}\right) +$$

$$+ \frac{\Delta B}{2}(T - T1) + \frac{\Delta C}{6}(T^3 - T1^3) + \frac{\Delta D}{2}(T^{-2} - T1^{-2}),$$

kde $T1$ je teplota při níž známe reakční teplo i změnu Gibbsovy energie $\Delta G_r(T1)$.

Adiabatická reakční teplota

Pokud systém nevyměňuje s okolím teplo, pak změna entalpie způsobená chemickou reakcí vede k ohřevu nebo ochlazení reagujících látek na tzv. adiabatickou teplotu T_{ad} .

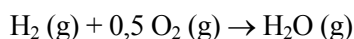
Pro reakci

$$a1 A1 + a2 A2 + \dots + an An = b1 B1 + b2 B2 + \dots + bm Bm$$

$$0 = \xi \Delta H_r(T1) + \int_{T1}^{T_{ad}} \sum_{kon} n(kon) C_{pm}(kon) dT$$

kde $n(kon)$ označuje látková množství látek přítomných v reakční směsi po proběhnutí reakce (tj. jak produktů, tak v případě neúplné reakce i výchozích látek) a $\Delta H_r(T1)$ je reakční teplo při teplotě $T1$ se kterou látky vstupují do reakce.

Př.: Reakce



s rozsahem 0,8 a počátečními látkovými množstvími

	Poc [mol]	Po reakci (kon) [mol]
H ₂	1	1-0,8=0,2
O ₂	1	1-0,5*0,8=0,6
H ₂ O	0	0,8
N ₂	4	4

$$0 = 0,8 \Delta H_r(T1) + \int_{T1}^{T_{ad}} (0,2C_{Pm}(H_2) + 0,6C_{Pm}(O_2) + 0,8C_{Pm}(H_2O) + 4C_{Pm}(N_2))dT$$

Změny stavových funkcí v otevřených systémech

U otevřených systémů se mění látková množství jednotlivých složek. Typickým příkladem otevřeného systému je fáze ve vícefázovém systému, který je jako celek uzavřený. Fáze uvnitř takového systému mohou spolu vyměňovat látky. V důsledku této výměny se stavové funkce mění nejenom se změnou stavových proměnných, ale i se změnou látkových množství složek

Pro N složkový otevřený systém můžeme pro velmi malou změnu extenzivní stavové proměnné (V) nebo stavové funkce (U, H, S, F, G) označené obecně jako X :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_N} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_N} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k \neq n_i} dn_i$$

Poslední rovnice zavádí **parciální molární veličinu** složky i : Ta je definována rovnicí

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k \neq n_i}$$

a udává, jak se změní extenzivní veličina X otevřeného systému, když se při konstantní teplotě, tlaku a látkových množstvích ostatních složek změní látkové množství složky i o 1 mol. ***U jednosložkového systému se parciální molární veličina rovná molární veličině.***

Pozn.: Pokud je extenzivní veličinou Gibbsova energie G , pak místo parciální molární Gibbsovy energie složky i se obvykle používá pojem chemický potenciál a značí se μ_i .

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_N} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k \neq n_i} dn_i = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad [T, P]$$

Chemický potenciál i jakákoliv parciální molární veličina jsou veličiny intenzivní, tj. nezávisí na velikosti systému. To znamená, že změníme-li látková množství všech složek v systému ve stejném poměru, chemický potenciál se nezmění, zatímco extenzivní veličina, Gibbsovy energie G , se změní. Platí:

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i. \quad [T, P]$$

Podobně pro celkový objem (entropii, entalpii a další extenzivní veličiny) N-složkové soustavy:

$$V = \sum_{i=1}^N n_i \bar{V}_i, \quad [T, P]$$

kde \bar{V}_i je parciální molární objem složky i . Pro jednu složku jsou parciální molární veličiny rovny molární veličinám.

Za konstantní teploty a tlaku platí Gibbsova-Duhemova rovnice

$$0 = \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i \quad [T, P]$$

která vyjadřuje fakt, že v N-složkové směsi nejsou chemické potenciály nezávislé.

Pro závislost chemického potenciálu na teplotě a tlaku lze napsat:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_1 - n_N} = -\bar{S}_i \quad [P, n_1 - n_N] \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_1 - n_N} = \bar{V}_i \quad [T, n_1 - n_N]$$

K vyjádření předchozích závislostí je obecně potřebné znát stavovou rovnici směsi. To vede ke složitým výrazům, které jsou pro každou stavovou rovnici jiné. Pro zjednodušení proto podobně jako fugacitu čisté reálné látky (složky) zavedl Lewis fugacitu složky i ve směsi – f_i

$$d\mu_i = \bar{V}_i dP = nRT d \ln f_i.$$

Po integraci:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^*(T, P^*, x^*) + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^*} \right) = \mu_i^*(T, P^*, x^*) + RT \ln(a_i)$$

V poslední rovnici označuje horní index * **referenční (standardní) stav**, který se volí. Volba by měla být taková, abychom dokázali jednoduše určit μ^* a f^* a aby ze srovnání vyplynula změna z související s přechodem složky do směsi. Používají se proto následující standardní stavy.

Plyny:

Standardní stav je stav ideálního plynu při teplotě systému T a tlaku $P^* = 101,3 \text{ kPa}$. Pro složku k :

$$\mu_k^* = G_{\text{km}}(T, P^* = 101,3 \text{ kPa, id. plyn}) \quad a_k = \frac{f_k [\text{kPa}]}{101,3} \rightarrow_{\text{id. plyn}} = \frac{P_k [\text{kPa}]}{101,3}$$

Kondenzované systémy (roztoky, pevné látky)

I. Standardní stav čisté kondenzované látky (kapaliny, pevné látky) při teplotě systému T a tlaku systému P . Pro složku k platí

$$\mu_k^* = G_{\text{km}}(T, P, \text{kond. stav}) \quad a_k = x_k \gamma_k, \\ \gamma_k = 1 \text{ pro } x_k = 1$$

kde x označuje molární zlomek složky ve směsi a γ její aktivitní koeficient.

Pozn.: U řady systémů obsahujících pevné látky lze tyto pevné látky považovat za vzájemně nemísitelné v pevné fázi (tj. $x=1$) a pak při volbě standardního stavu čisté pevné látky za teploty a tlaku systému jsou aktivity těchto nemísitelných pevných látek ve směsi rovny jedničce (látky jsou ve stavu čisté složky).

$$a_k = 1 \quad (\text{pevné nemísitelné látky})$$

II. Standardní stav jako hypotetický stav při němž by čistá složka k měla při teplotě systému T a tlaku systému P stejné interakce jako v roztoku velmi zředěném, tj. ve stavu, kdy molekula složky je obklopena velkým počtem molekul dalších složek

$$\mu_k^* = \mu_k(T, P, x_k \rightarrow 0) \quad a_k = x_k \gamma_k^D, \\ \gamma_k^D \rightarrow 1 \text{ pro } x_k \rightarrow 1$$

U tohoto standardního stavu γ^D je aktivitní koeficient složky, jehož hodnoty jsou jiné než u aktivitního koeficientu γ .

V elektrochemii je zvykem vyjádřit aktivitu pomocí molárních koncentrací. Pak volíme standardní stav jako hypotetický stav, při němž by složka při teplotě systému T a tlaku systému P měla v roztoku o koncentraci 1 mol/dm^3 stejné interakce

jako v roztoku nekonečně zředěném. Pak

$$\mu_k^* = \mu_k(T, p, c^0 \rightarrow 1M) \quad a_k = \frac{c_k}{c^0} \gamma_{ck},$$
$$\gamma_{ck} \rightarrow 1 \text{ pro } c_k \rightarrow 0 \text{ mol / dm}^3$$

U tohoto standardního stavu γ_c je aktivitní koeficient složky v roztoku, jehož hodnoty jsou jiné než u aktivitního koeficientu γ^D a $c^0=1 \text{ mol/dm}^3$.

Pozn.: Standardní stav I nebo II se vybere dle koncentrace složky ve směsi. Je-li koncentrace složky velká, zvolí se standardní stav I, je-li malá pak standardní stav II.

Veličiny jako chemický potenciál, aktivita, aktivitní koeficient, parciální molární objem, entalpie nebo vnitřní energie odrážejí zkušenost, že ve směsi různých molekul existují silové interakce nejenom mezi stejnými molekulami (vedou k existenci kapalného, pevného stavu), ale mezi různými molekulami. Intenzita těchto interakcí je obecně různá, což vede k neideálnímu chování směsi. Pouze pro **ideální směs** (ideální roztok) je intenzita interakcí mezi stejnými molekulami a různými molekulami stejná, takže smícháním takových složek dochází pouze ke změnám koncentrací, ale ne ke změnám energetickým a objemovým.