

# CHEMICKÁ ENERGETIKA

Energetickou stránkou soustav a změnami v těchto soustavách se zabývá fyzikální disciplína — **termodynamika**.

Z široké oblasti obecné termodynamiky se **chemická termodynamika** zajímá o chemické děje. Všímá si hlavně *energetické bilance dějů, jejich uskutečnitelnosti a rovnováh*, které se po průběhu dějů ustaví.

- **Klasická (fenomenologická) termodynamika** vede pouze ke *zkoumání makroskopických vlastností a jevů*. Popis pomocí měřitelných veličin (*tlaku, teploty, objemu, koncentrace*) nové **termodynamické stavové funkce** vystihují stav soustavy na začátku a na konci děje; nevystihují však molekulární strukturu částic tvořících soustavu ani mechanismy probíhajících dějů.
- V termodynamice se **neuplatní faktor času**; je možno určit, zda daný děj je uskutečnitelný, nelze však určit, za jakou dobu dospěje soustava do rovnováhy.

Celá termodynamika je logicky odvozena ze tří základních principů, které mají axiomatický charakter.

Nelze je dokázat, avšak nebyl dosud nalezen žádný jev, který by jim odporoval.

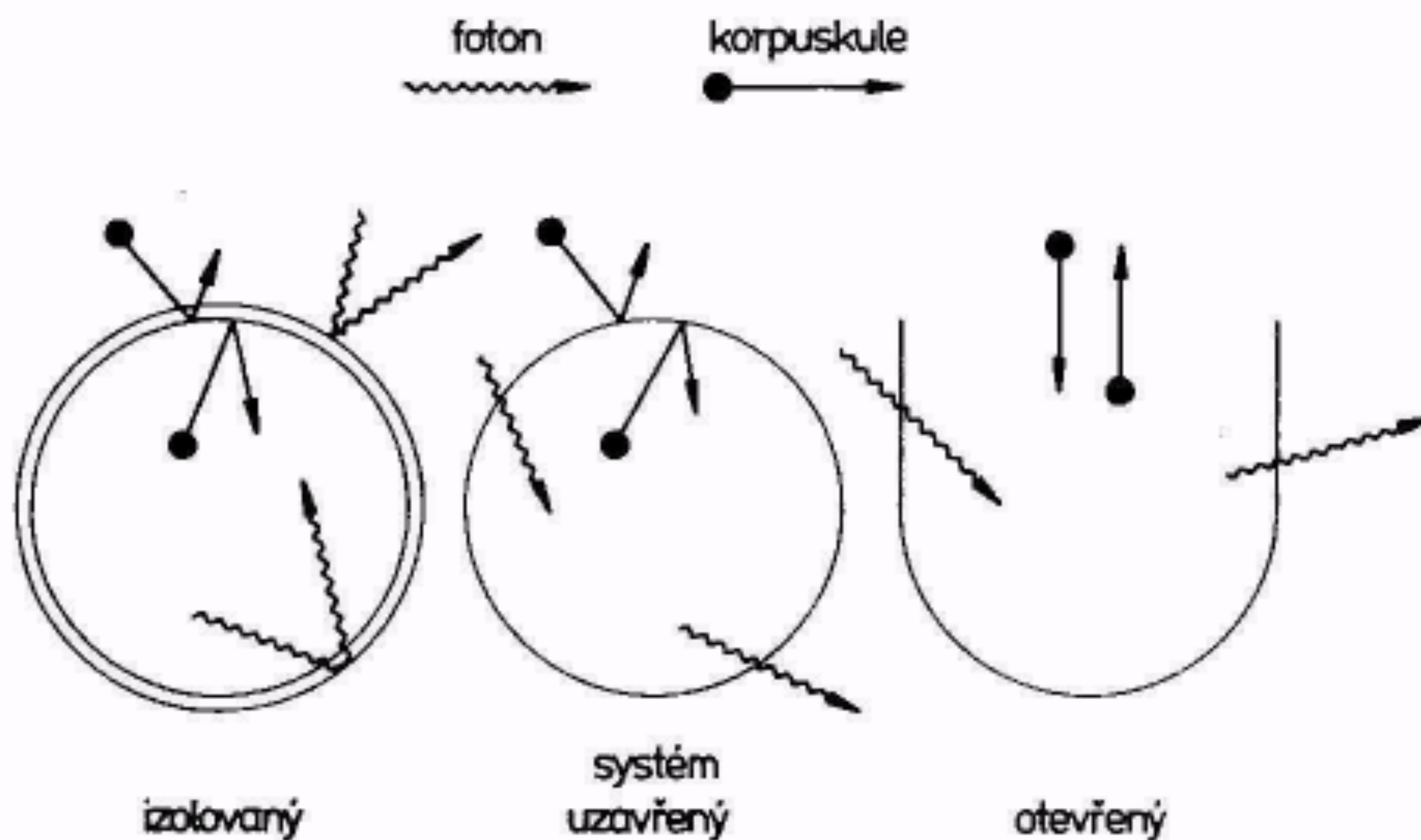
# ZÁKLADNÍ POJMY TERMODYNAMIKY

V termodynamice studujeme změny stavu soustavy.

**Termodynamickou soustavou** rozumíme *vymezený souhrn těles*, mezi nimiž je umožněna výměna tepla a jiných druhů energie.

**Okolím** rozumíme všechna *tělesa vně uvažované soustavy*.

- Nemůže-li mezi soustavou a okolím dojít k výměně látky a energie, je soustava **izolovaná**.
- Může-li se uskutečnit výměna energie, nikoliv však výměna látky, je soustava **uzavřená**.
- Je-li možná výměna jak energie, tak i látek, jde o soustavu **otevřenou**.



System může být buď **homogenní** (jeho **vlastnosti jsou všude stejné nebo spojitě proměnné** — je tvořen jedinou fází), nebo **heterogenní** (je tvořen **několika homogenními fázemi**, na jejichž **rozhraní se vlastnosti skokem mění**).

**Fáze** je fyzikálně oddělitelná homogenní oblast ohraničená ostrým fázovým rozhraním.

Vlastnosti soustavy dělíme na intenzívní a extenzívní.

**Intenzívní veličina** *charakterizuje fyzikální vlastnost soustavy, která nezávisí na její hmotnosti*. Patří sem např. tlak, teplota a všechny veličiny vztažené na jednotku hmotnosti nebo na jednotku látkového množství, jako je hustota, molární objem aj.

**Extenzívní veličina** *je úměrná hmotnosti soustavy a je rovna součtu extenzívních veličin jednotlivých částí*. Sem patří např. objem, energie aj.

Vztažením na jednotkovou hmotnost z nich získáme veličiny měrné (specifické), vztažením na jednotkové látkové množství veličiny molární. (Molární objem)

**Stav soustavy** (systému) je určen souhrnem jeho intenzívních vlastností, které jsou vyjádřeny stavovými termodynamickými veličinami. Jejich hodnoty charakterizují vždy určitý stav soustavy. Při přechodu systému z jednoho stavu do druhého se hodnoty stavových veličin změni vždy stejně bez zřetele na cestu tohoto děje.

Přechod systému z jednoho stavu do druhého se nazývá **termodynamický děj** a může být **vratný (reverzibilní)** nebo **nevratný (ireverzibilní)**.

Při vrátném ději vychází systém z rovnovážného stavu a prochází *velkým počtem malých* stavových změn, při nichž *nekonečně malé změně stavu okolí* (např. snížení tlaku o nepatrnou hodnotu  $dp$ ) odpovídá *nekonečně malá změna stavu soustavy* (nepatrné zvětšení objemu o hodnotu  $dV$ ). Děj *můžeme kdykoliv zastavit a obráceným sledem* takových malých stavových změn vrátit soustavu do původního stavu. Charakteristickým (i když ne určujícím) *rysem je pomalý průběh vratných dějů*.

Přejde-li systém z jednoho stavu do druhého *jiným způsobem*, nazývá se tento děj nevrátný. Nevratné jsou všechny děje probíhající v přírodě samovolně.

Vedle dějů *izotermických* ( $T = \text{konst}$ ), *izobarických* ( $p = \text{konst}$ ) a *izochorických* ( $V = \text{konst}$ ), s nimiž jsme se již setkali, setkáme se v této kapitole ještě s ději *adiabatickými*. Jsou to děje probíhající v soustavě tepelně izolované, takže mezi soustavou a okolím nedochází k výměně tepla.

Je-li působení *systému na okolí* stejné jako působení *okolí na systém*, je soustava v **termodynamické rovnováze**.

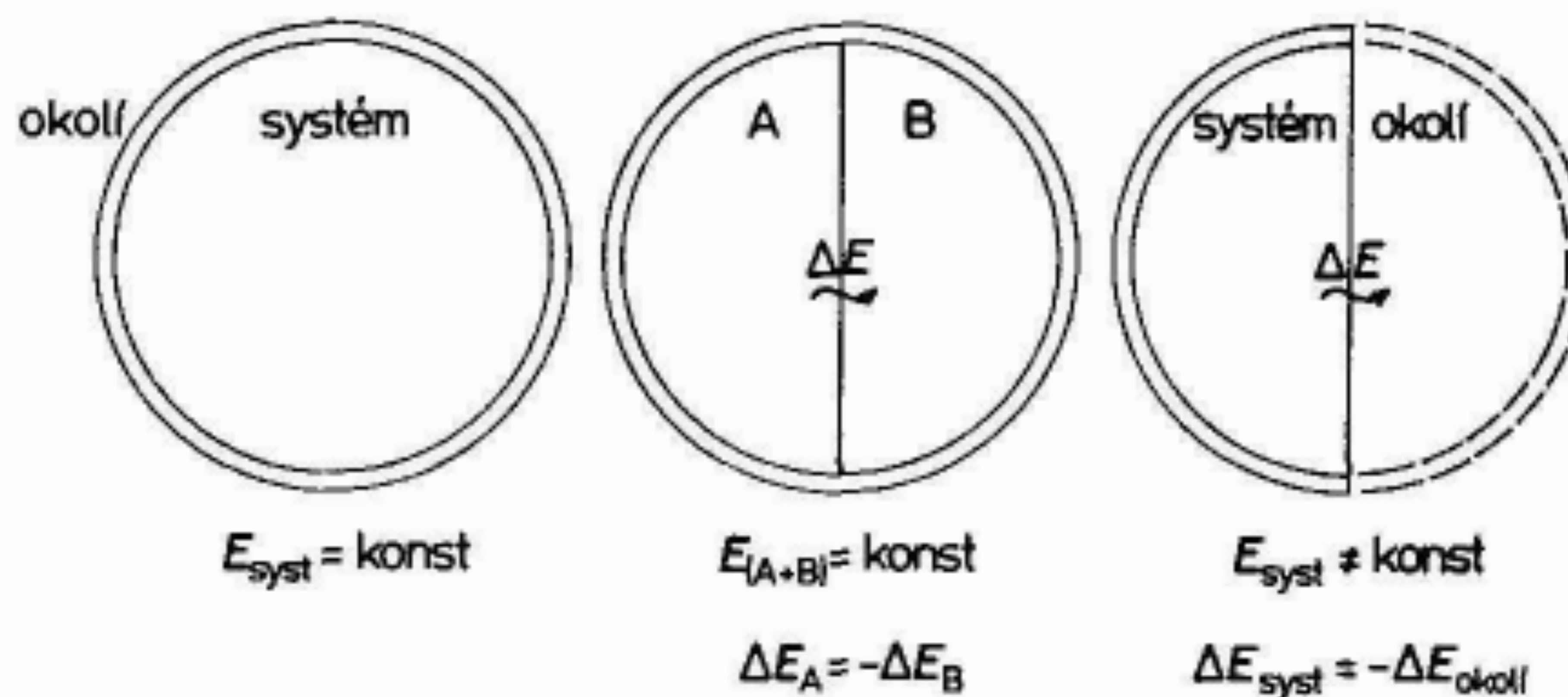
# PRVNÍ VĚTA TERMODYNAMIKY

První věta termodynamiky je **zákon zachování energie**, aplikovaný na termodynamické děje.

Probíhá-li v **izolovaném** systému děj spojený s výměnou energie, **celková energie systému se nemění**.

Je-li izolovaná soustava tvořena dvěma dílčími soustavami A a B, mezi kterými je možná jen výměna energie, je při každém ději **přírůstek energie** jedné dílčí soustavy roven **úbytku energie** druhé dílčí soustavy.

Prohlásíme-li nyní jednu z dílčích soustav za **termodynamický systém** a druhou za součást **jeho okolí**, jde již o **soustavu uzavřenou**. Vidíme, že probíhá-li děj spojený s výměnou energie v systému uzavřeném, je změna energie systému až na znaménko stejná jako změna energie okolí.



Vyčleníme-li z celkové energie systému jeho celkovou energii kinetickou a potenciální, zbyde tzv. **vnitřní energie systému  $U$** .

Při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 se změní vnitřní energie systému o  $U_2 - U_1 = \Delta U$ .

***Energie se mezi systémy může vyměňovat ve formě tepla nebo práce.***

Práci systémem přijatou budeme označovat symbolem  $W$ ;

teplo, které systém přijal, symbolem  $Q$ .

*Energie přijatá systémem ve formě **práce vyvolá uspořádaný posun mnoha mikročástic** (elektronů ve vodiči, molekul plynu při jeho expanzi) nebo **makroskopických těles stejným směrem**, a systém je proto schopen překonávat vnější sílu. Hlavní jednotkou práce je **joule J** ( $J = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ). Je to práce, kterou vykoná síla jednoho newtonu, působící po dráze jednoho metru ve směru síly.*

*Teplo je energie vyměněná **jiným způsobem než prací**. K výměně energie ve formě tepla dochází tehdy, existuje-li mezi soustavou a okolím **teplotní rozdíl**. Teplo souvisí s **chaotickým pohybem** molekul. Energie přijatá systémem ve formě tepla **zvýší intenzitu pohybu** molekul, a tím teplotu soustavy. Protože však pohyb molekul v tomto případě **není uspořádaný**, ale je chaotický (děje se všemi směry), elementární práce vykonané jednotlivými molekulami se navzájem vykompenzují a systém jako **celek práci nekoná**.*

*Než byla známa souvislost mezi teplem a prací, byla jako jednotka tepla zavedena kalorie (cal): **teplo, které je nutno dodat vodě o hmotnosti jednoho gramu, aby její teplota stoupla ze  $14,5^\circ\text{C}$  na  $15,5^\circ\text{C}$** .*

*$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ . Dnes již kalorie mezi platné jednotky SI nepatří.*

Rozdělení energie na teplo a práci bylo provedeno z praktického hlediska, neboť přeměna *tepla na práci podléhá určitým omezením* (viz druhá věta termodynamiky). Opačná přeměna (*práce na teplo*) *těmto omezením nepodléhá*.

Matematickým vyjádřením první věty termodynamiky je vztah:  $\Delta U = Q + W$ ,

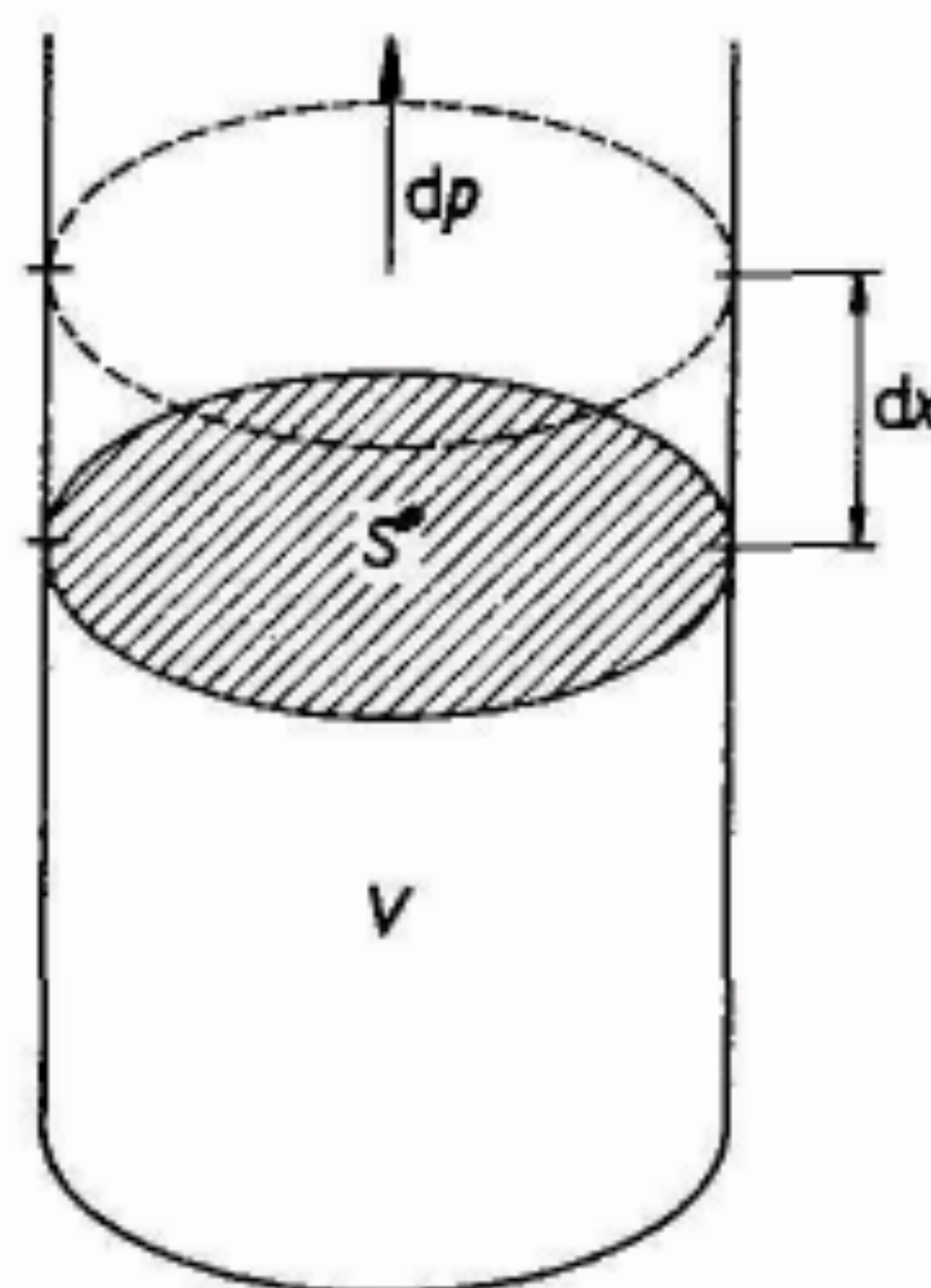
*vzrůst vnitřní energie systému je při jakémkoliv ději je roven součtu tepla a práce, které systém při tomto ději přijal.*

**Vnitřní energie  $U$  je stavová funkce** — jakémukoliv přechodu ze stavu 1 do stavu 2 odpovídá vždy stejná změna vnitřní energie  $\Delta U = U_2 - U_1$ .

*Práce a teplo nejsou stavové veličiny, jejich hodnoty jsou již na cestě děje závislé. Pro nekonečně malou změnu systému lze uvedený vztah upravit na tvar:*  $dU = dQ + dW$ ,

*$dU$  je **diferenciál vnitřní energie**  $U$ .*

Diferenciál stavové funkce je **úplný (totální) diferenciál**. Práce ani teplo nejsou stavové veličiny, proto jejich *diferenciál není diferenciál úplný*.



7.3 Schéma k odvození objemové práce plynu

Z první věty termodynamiky je vidět, že lze určit pouze změnu vnitřní energie, nikoliv její absolutní hodnotu.

Ze všech prací (povrchové, elektrické, chemické aj.) vyčleňujeme **práci objemovou**, která má v termodynamice (zejména plyných soustav) významné postavení.

Objem plynu je  $V$ , tlak  $p$ . Malá změna vnějších podmínek (pokles tlaku o  $dp$ ) způsobí, že síla  $pS^*$ , působící na píst, ho posune o vzdálenost  $dx$ . Došlo k rozepnutí (expanzi) plynu, při němž se původní objem  $V$  zvětšil o objemový element  $dV = S^* dx$ . Při tom **plyn vykonal elementární objemovou práci**:

$$-dW = pS^* dx = p dV$$

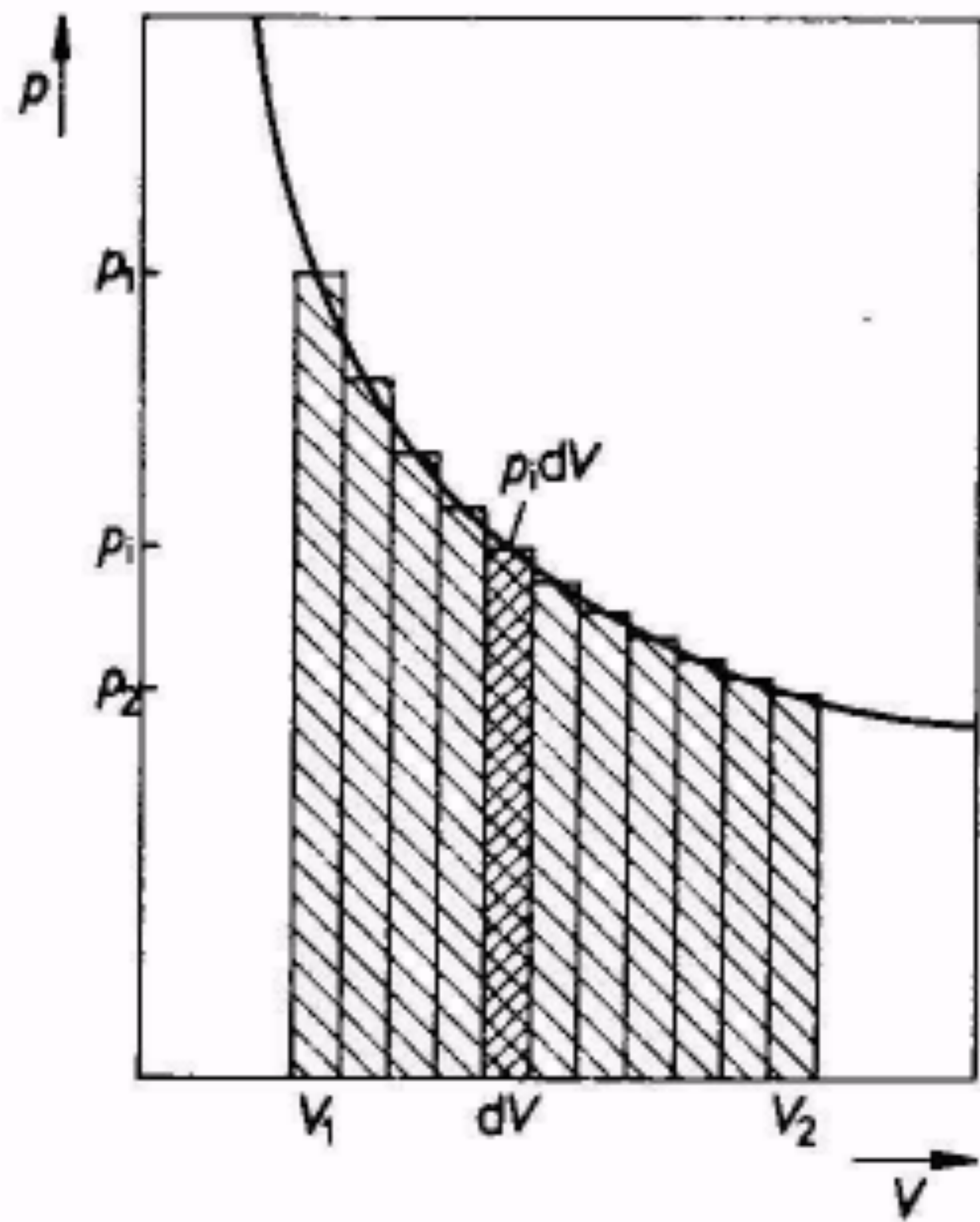
Expanduje-li plyn (vratně) z objemu  $V_1$  na objem  $V_2$ , pak tuto objemovou změnu  $\Delta V = V_2 - V_1$  rozdělíme na velký počet nepatrných objemových změn  $dV$  a vypočteme příslušné elementární objemové práce  $p_i dV$ . V grafickém vyjádření každá elementární práce  $p_i dV$  je dána ploškou obdélníku o základně  $dV$  a výšce  $p$ . **Celková práce pak závisí na způsobu, jakým plyn expandoval.**

Provedeme-li **děj izotermicko-izobaricky** (tlak najednou snížíme na hodnotu  $p_2$  odpovídající konečnému objemu — jde tedy o děj nevratný), platí pro práci  $W$ :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_2(V_2 - V_1) = -p_2 \Delta V$$



Bude-li expanze jen **izotermická**, pak při reverzibilním provedení (tlak snižujeme plynule, každé změně tlaku o  $dp$  odpovídá příslušná změna objemu  $dV$ ) je práce:

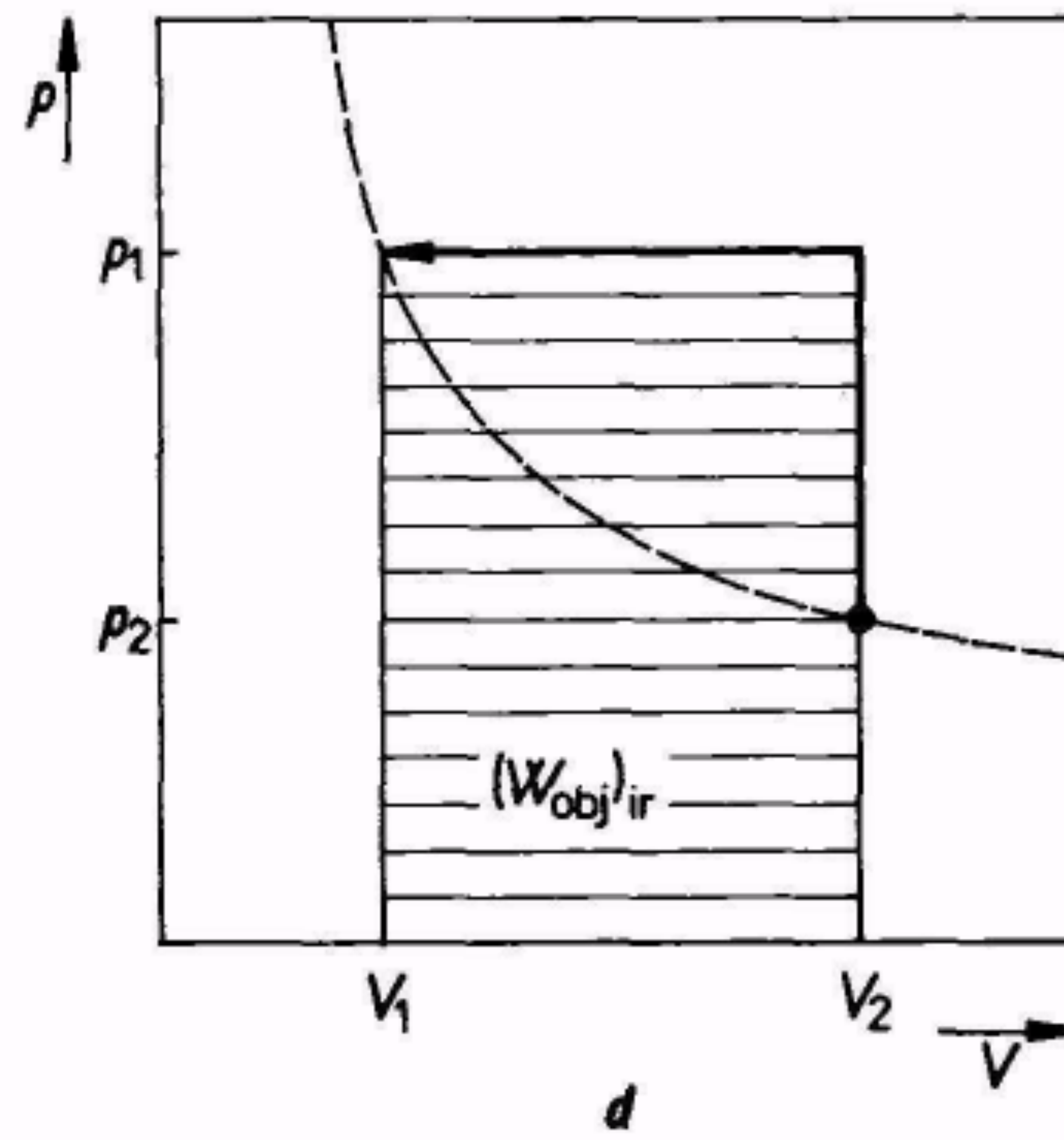
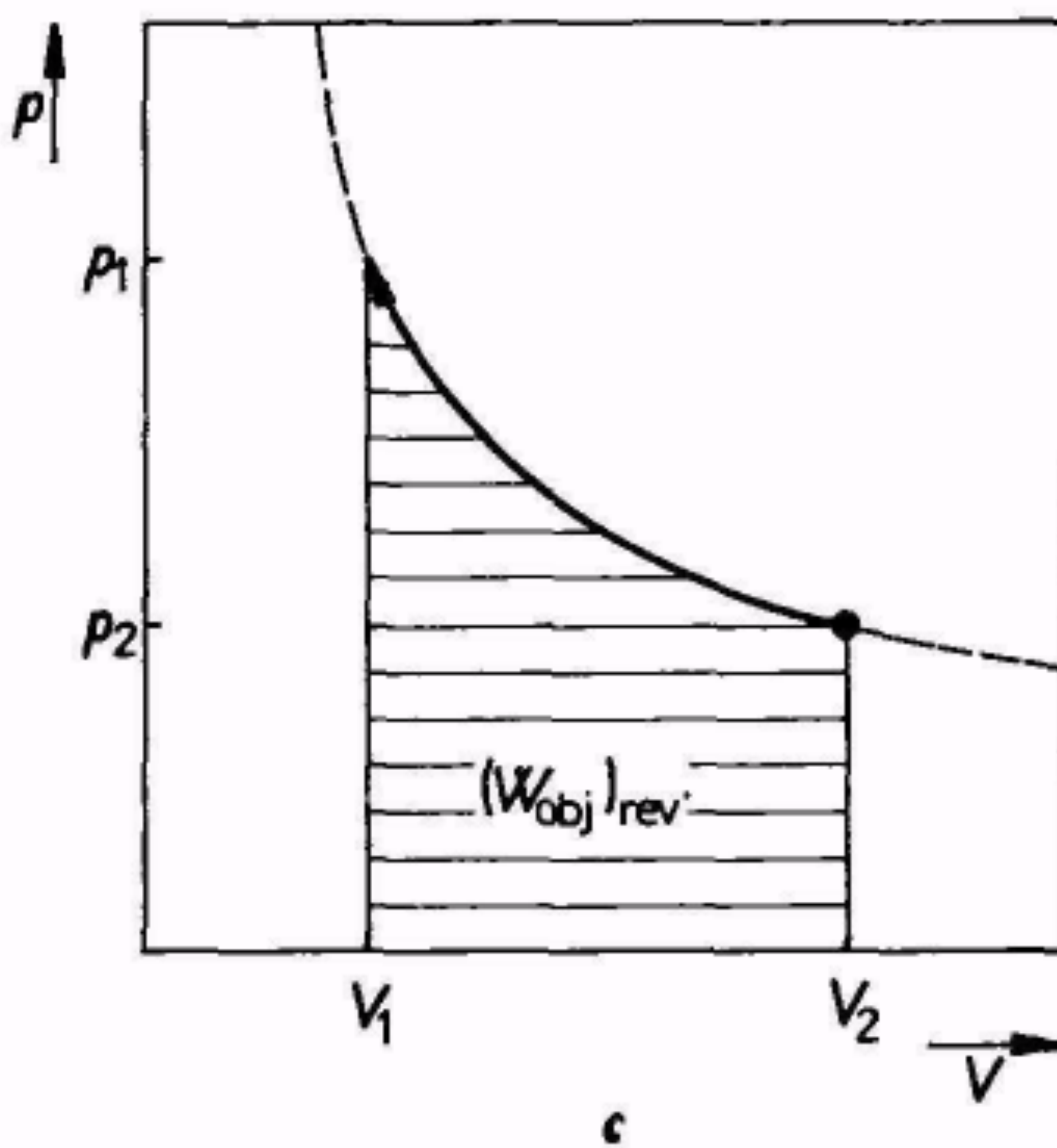
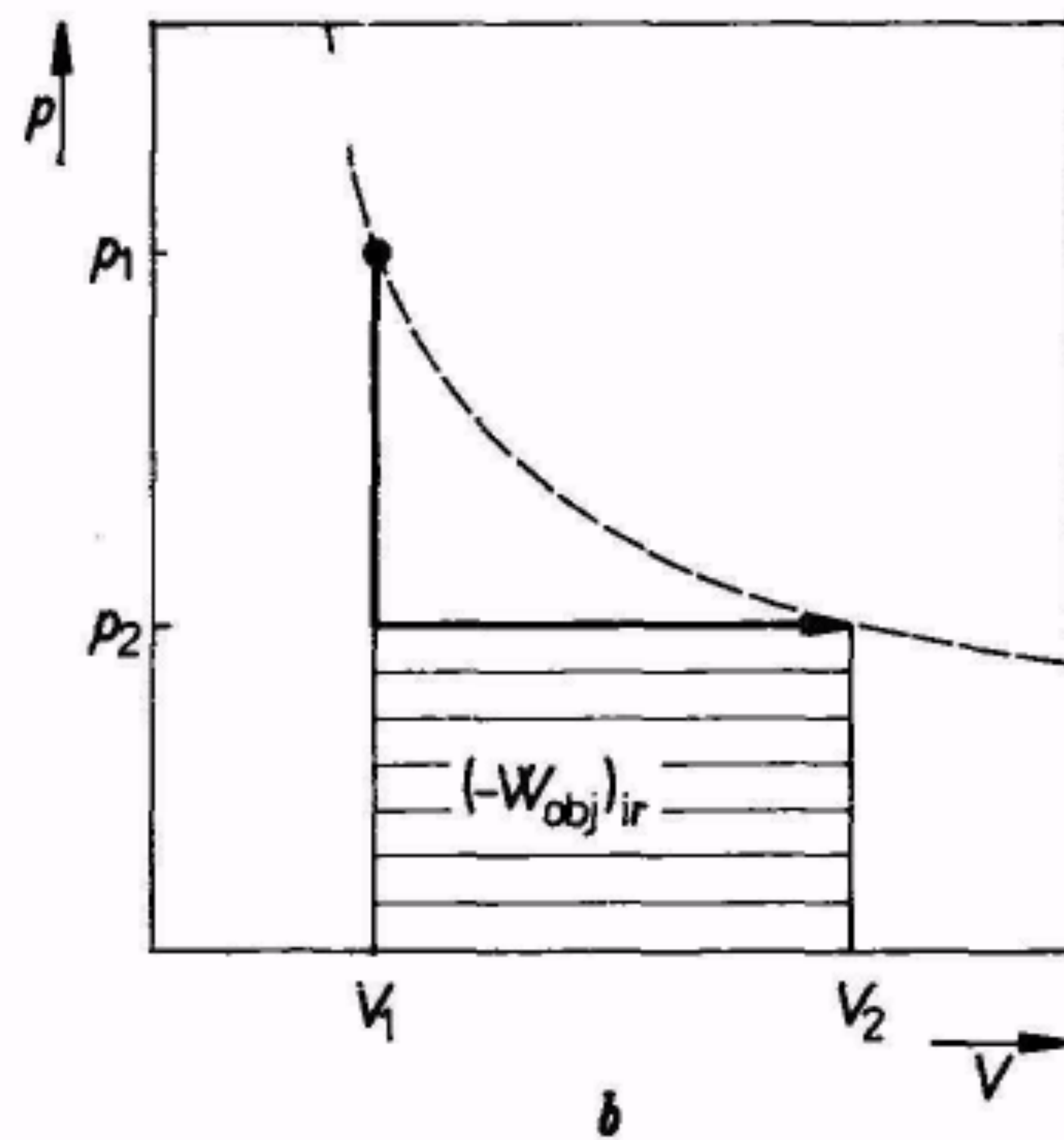
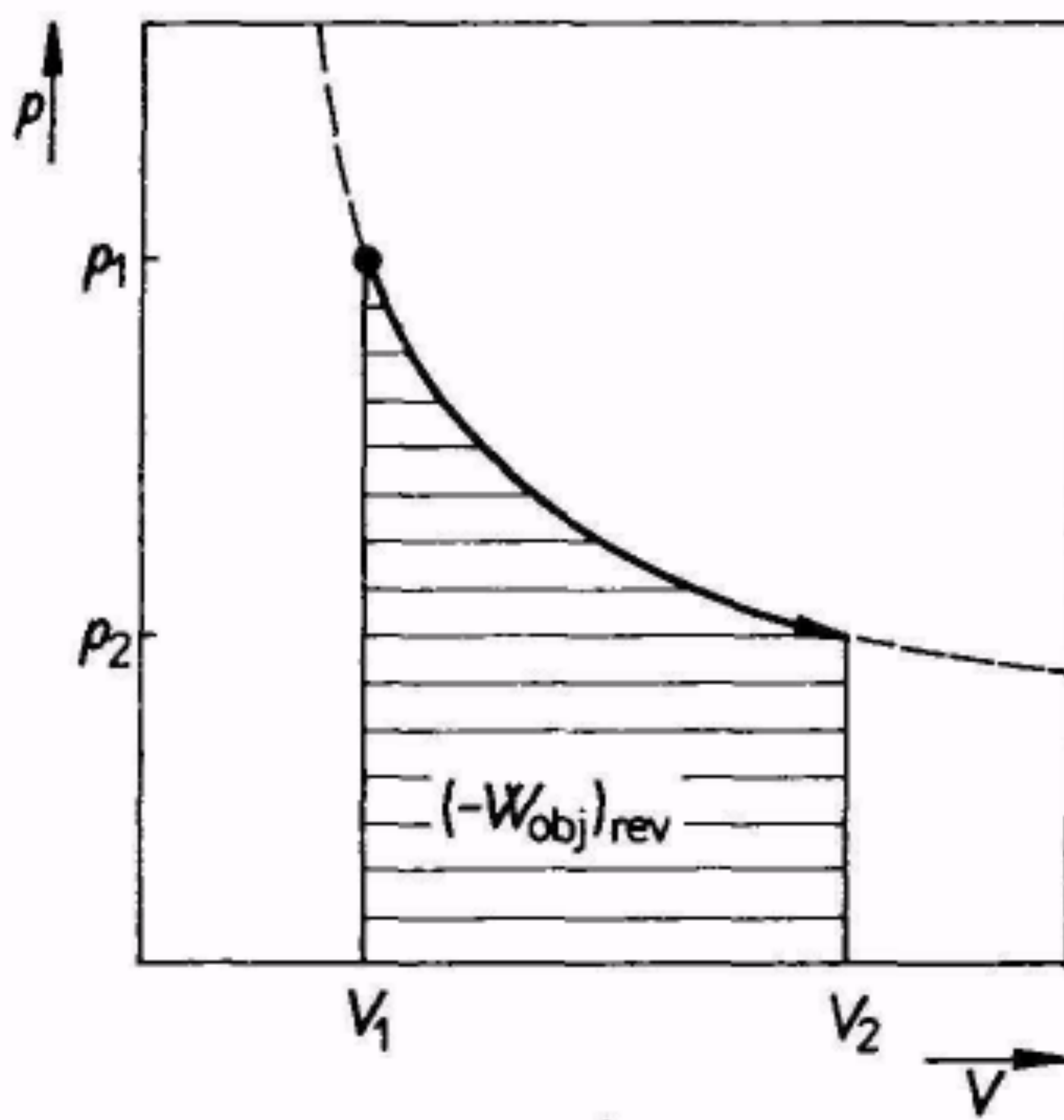


$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} =$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Je zřejmé, že k nevratné izotermické kompresi (stlačení) plynu je **nutná větší práce než** ke kompresi provedené **vratně**.

Je vidět, že **reverzibilní provedení je pro okolí nejvýhodnější, neboť soustava při expanzi do okolí dodá nejvíce práce a při kompresi jí nejméně spotřebuje**. Reverzibilní práce je tedy **práce maximální**.



7.5 Grafické znázornění objemové práce ideálního plynu při izotermickém provedení.  
*a* — vratná expanze; *b* — nevratná expanze; *c* — vratná komprese; *d* — nevratná komprese

Ideální plyn je termodynamicky definován (a plyne to rovněž z jeho kinetické definice) tak, že jeho *vnitřní energie  $U$  nezávisí na tlaku ani na objemu, ale jen na teplotě*. Pro izotermické děje ( $T = \text{konst}$ ) je tedy vnitřní energie konstantní; její změna je nulová  $\Delta U = 0$ .

Z první věty termodynamiky pro tento případ ( $\Delta U = Q + W = 0$ ) plyne, že při expanzi či kompresi musí soustava s okolím vyměnit i teplo  $Q = -W$ .

# APLIKACE PRVNÍ VĚTY TERMODYNAMIKY

## TEPELNÉ KAPACITY. ENTALPIE

Provedme nyní **izochorické ohřívání látky**. Při takovém ději zůstává objem konstantní, změna objemu je nulová ( $dV = 0$ ), a tedy i objemová práce je nulová. Pak dostaneme:

$$dU = dQ_V; \quad \text{resp.} \quad \Delta U = Q_V$$

*Index  $V$  u symbolu veličiny pro teplo značí, že děj proběhl izochoricky.*

**Teplo dodané systému za konstantního objemu je rovno zvýšení vnitřní energie soustavy.**

Teplo potřebné ke zvýšení teploty systému o jeden stupeň se nazývá **tepelná kapacita systému**. Vztažením na jednotkovou hmotnost  $m$  dostaneme **měrnou** (specifickou) tepelnou kapacitu  $c$ , vztažením na jednotkové látkové množství  $n$  dostaneme **molární tepelnou kapacitu  $C$** . Je-li zahřívání izochorické, dostaneme:

$$c_V = \frac{1}{m} \frac{Q_V}{\Delta T}, \quad \text{resp.} \quad C_V = \frac{1}{n} \frac{Q_V}{\Delta T}$$

$C_V$  lze též definovat: 
$$C_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \text{resp.} \quad C_V = \left( \frac{\partial U_M}{\partial T} \right)_V$$

Je vidět, že  $C_V$  udává *vzrůst molární vnitřní energie*  $U_M$  při *izochorickém zvýšení teploty o 1K*.

Zahříváme nyní systém izobaricky. Tuto skutečnost vystihneme tím, že k symbolu pro teplo připojíme index  $p$ .

Práce již není nulová, ale má hodnotu  $-pdV$ , takže platí: 
$$dU = dQ_p - p dV$$

Pak lze zahrnout tlak do diference  $[d(pV) = pdV + Vdp]$  
$$dU = dQ_p - d(pV)$$

Protože  $U$ ,  $p$  i  $V$  jsou stavové funkce, lze rovnicí definovat novou **stavovou funkci  $H$**  zvanou **entalpie**.

$$U + pV = H$$

Pak lze psát: 
$$dH = d(U + pV) = dQ_p, \quad \text{resp.} \quad \Delta H = \Delta(U + pV) = Q_p$$

*Teplo dodané systému za konstantního tlaku se rovná zvýšení entalpie soustavy.  
(Izolovaná soustava)*

Izobarickou tepelnou kapacitu  $C_p$  lze definovat obdobně jako  $C_v$ :

$$C_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad \text{resp.} \quad C_p = \left( \frac{\partial H_M}{\partial T} \right)_p$$

Izobarická tepelná kapacita nebo též molární teplo  $C_p$  udává tedy vzrůst molární entalpie  $H_M$  při izobarickém zvýšení teploty o jeden kelvin.

*Entalpie je stejně jako vnitřní energie extenzivní stavová veličina, jejíž absolutní hodnotu nelze určit.*

Entalpie má pro izobarické děje stejný význam jako vnitřní energie pro děje izochorické. Význam zavedení entalpie vynikne, uvědomíme-li si, že **všechny děje probíhající v otevřených nádobách, tj. při atmosférickém tlaku, jsou děje (prakticky) izobarické.**

Mezi molárními tepelnými kapacitami ideálního plynu  $C_V$  a  $C_P$  platí jednoduchý vztah známý jako

**vztah Meyerův:**

$$C_p = C_v + R,$$

$$\begin{aligned} c_p &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \\ c_p &= \left( \frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ dU &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \dots / \left( \frac{\partial}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \\ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ c_p &= c_v + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

U **adiabatických dějů** (systém je tepelně izolován a nevyměňuje s okolím teplo,  $Q = 0$ ) lze změny vnitřní energie dosáhnout jen výměnou energie ve formě práce:

$$dU = dW; \quad \text{resp.} \quad \Delta U = W$$

Tím se samozřejmě **teplota soustavy změní**.

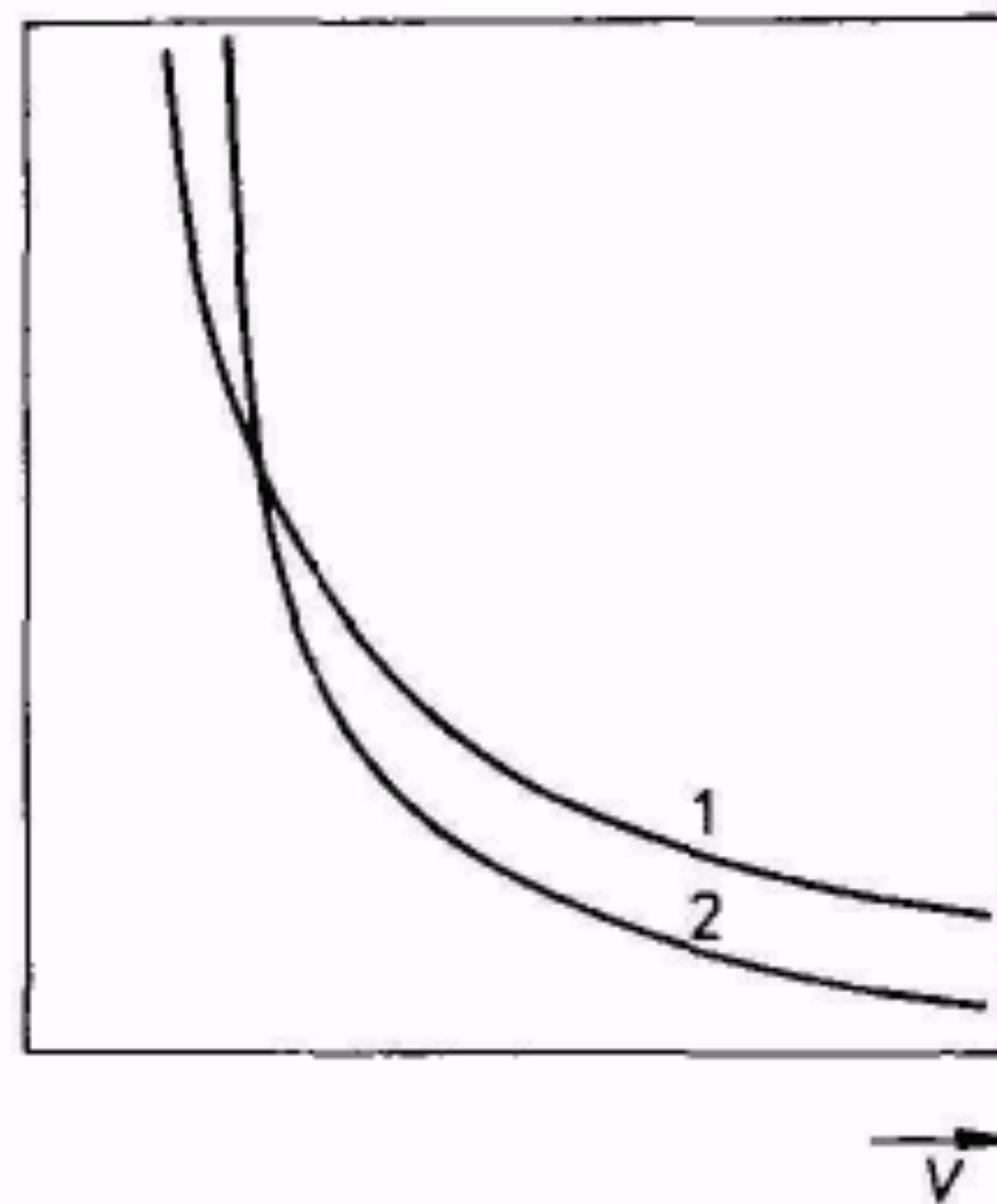
Adiabatickou práci při kompresi či expanzi ideálního plynu lze určit ze vztahu:

$$dW = nC_V dT; \quad \text{resp.} \quad W = nC_V \Delta T$$

Proběhne-li **adiabatická expanze** (nebo komprese) ideálního plynu **reverzibilně**, platí pro závislost tlaku na objemu **Poissonova rovnice** zvaná **adiabata ideálního plynu**:

$$pV^\kappa = \text{konst}, \quad \text{kde} \quad \kappa = C_p/C_V$$

Ze srovnání izotermy a adiabaty ideálního plynu je vidět, že adiabata je strmější než izoterma.



$$-pdV = nc_V dT$$

$$-\frac{nRT}{V} \cdot dV = nc_V \cdot dT$$

$$R \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} = c_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$(c_p - c_V) \ln \frac{V_1}{V_2} = c_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{(c_p - c_V)}{c_V} \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\kappa - 1 \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = \frac{T_2}{T_1}; \dots; \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}$$

$$pV^\kappa = \text{konst.}$$

# TERMOCHEMIE

**Termochemie** je oddíl termodynamiky, který se zabývá **tepelnými jevy při chemických reakcích**.

Množství uvolněného či pohlceného tepla závisí nejen na množství reagujících látek, ale i na jejich skupenství a na způsobu, jakým reakce probíhá.

Je výhodné *stanovit cestu děje* tak, aby vyměněné **teplo odpovídalo změně některé stavové funkce**. Víme již, že pro izochorické děje  $Q_v = \Delta U$  a pro izobarické děje  $Q_p = \Delta H$

Předepíšeme-li v obou případech ještě **požadavek stejné teploty výchozích látek i produktů** a vztáhneme-li **teplo na jednotkový uskutečněný** rozsah reakce, můžeme reakční teplo definovat takto:

**Reakční teplo  $\Delta H$**  je teplo, které reakční soustava **přijme**, uskuteční-li se reakce v **jednotkovém rozsahu** (tj. zreagují-li v soustavě za **konstantního** tlaku taková látková množství jednotlivých složek, jaká **udávají stechiometrické faktory** v chemické rovnici) **a teplota výchozích látek a produktů zůstává stejná**.

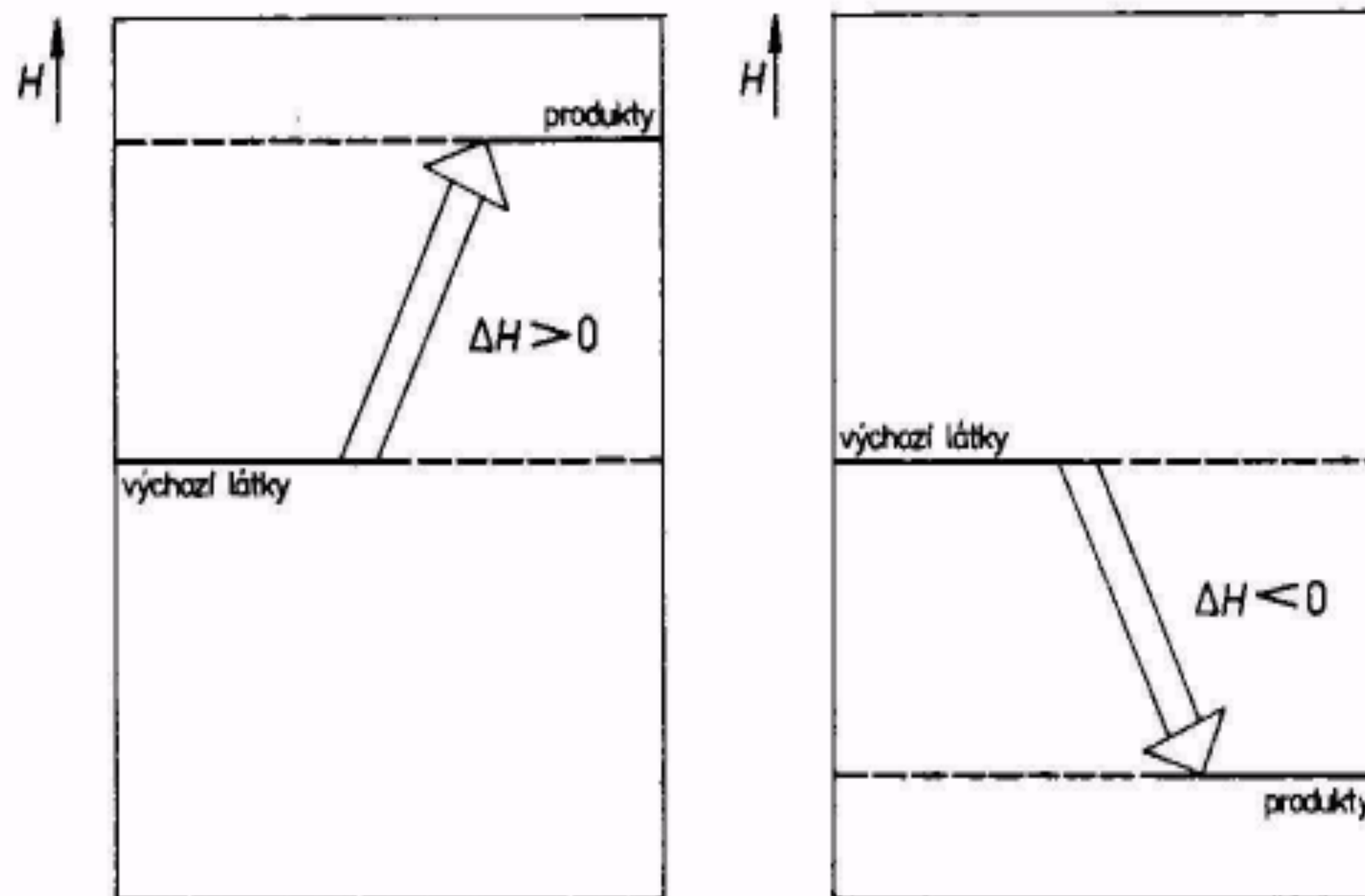
Takové rovnice pak označujeme jako **termochemické**.



Jsou-li výchozí látky i produkty reakce ve standardních stavech ( $T = \text{konst}$ , zpravidla 298,15 K;  $p = 101\,325\text{ Pa}$ ; pevné látky v nejstálejší modifikaci), mluvíme o **standardních reakčních teplech**, která značíme  $\Delta H^\circ_{298}$

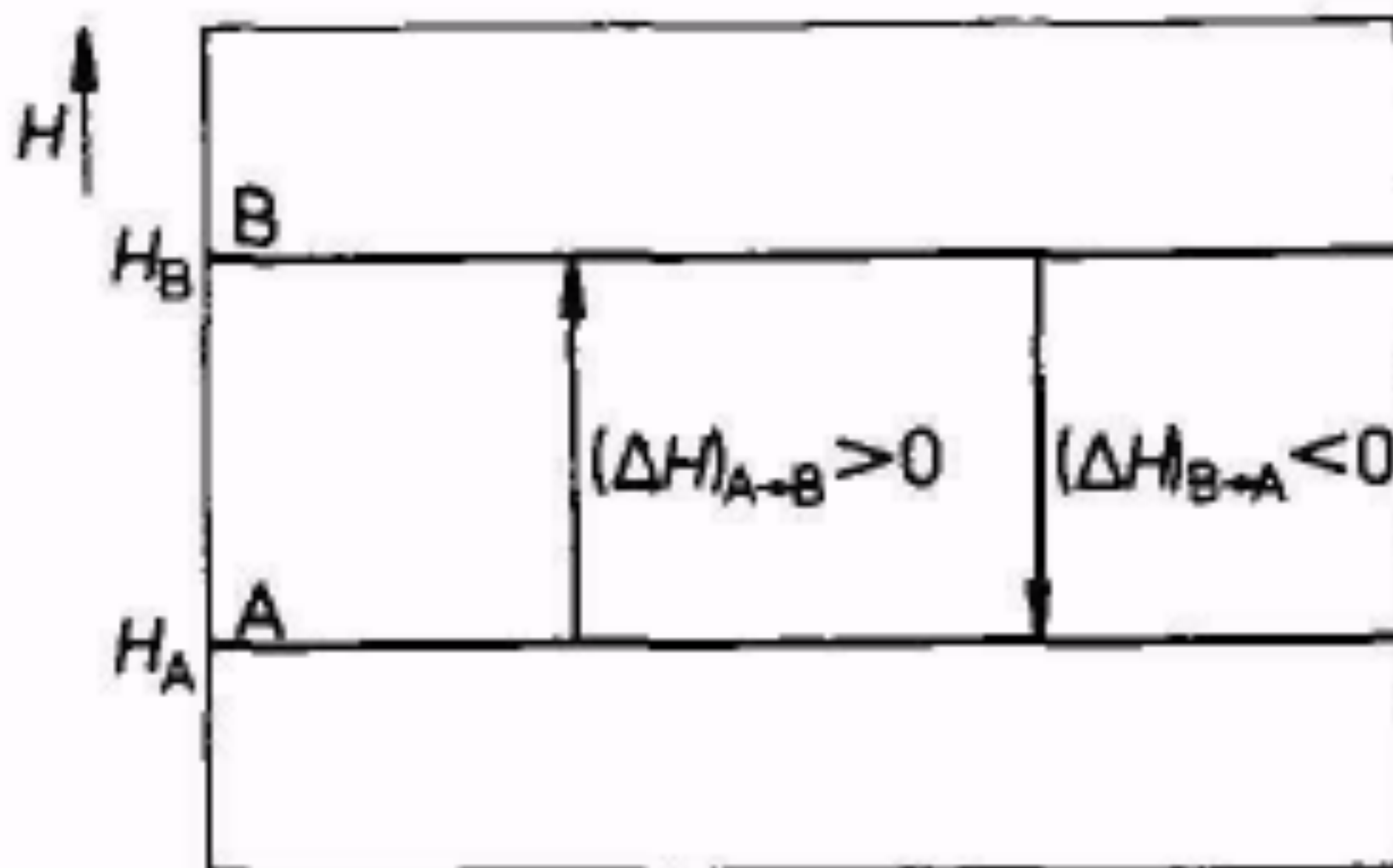
Převážná většina chemických reakcí probíhá v otevřených nádobách za konstantního (atmosférického) tlaku. Pro tepelnou bilanci chemických reakcí proto používáme převážně změnu entalpie.

Podle ní dělíme reakce na **exotermické (exotermní)**, při nichž soustava teplo uvolňuje a předává ho do okolí ( $\Delta H < 0$ ), a **endotermické (endotermní)**, při kterých systém teplo pohlcuje ( $\Delta H > 0$ ).



Reakční teplo je rovno **změně stavové funkce** a z toho plynou dva termochemické zákony.

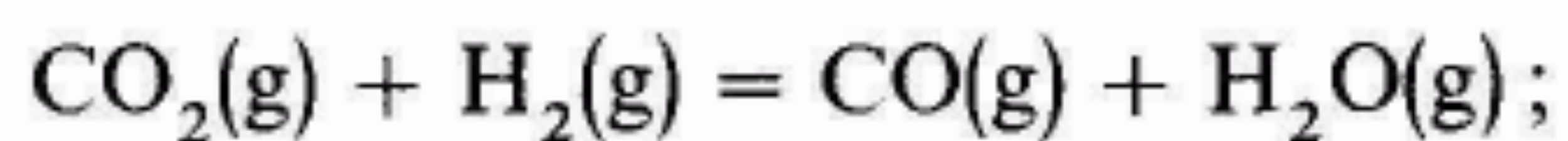
**První termochemický zákon** (Lavoisier a Laplace 1870) : *reakční teplo dané reakce a reakce zpětné, probíhající za stejných podmínek, je až na znaménko stejné.*



$$(\Delta H)_{A \rightarrow B} = -(\Delta H)_{B \rightarrow A}$$



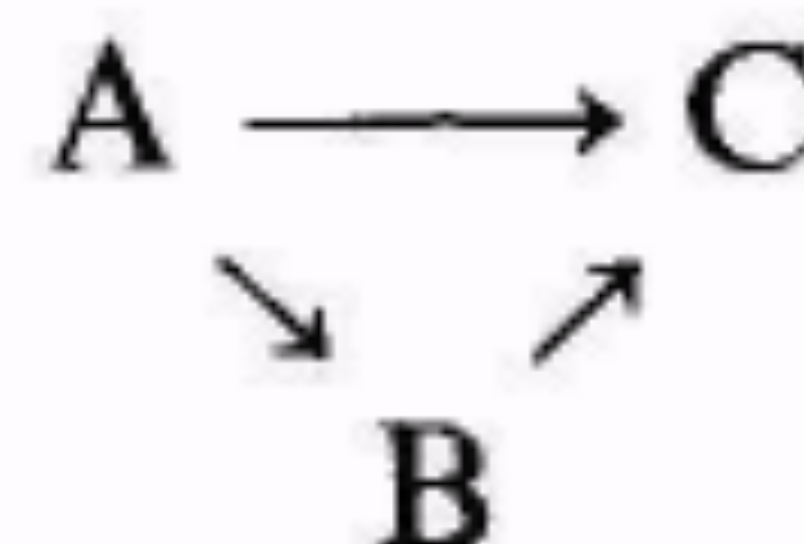
$$\Delta H_{298}^\circ = -41,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298}^\circ = 41,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Druhý termochemický zákon** (Hess 1840): *reakční teplo dané reakce je součtem reakčních tepel postupně prováděných reakcí, vycházejících ze stejných výchozích látek a končících stejnými produkty.*

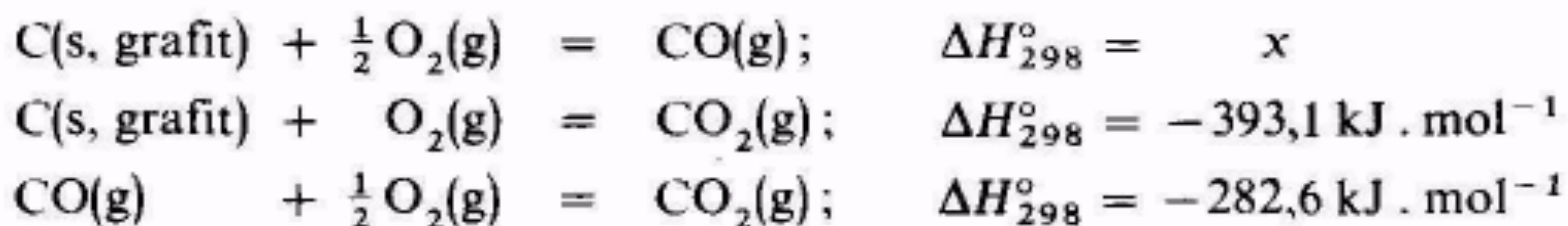
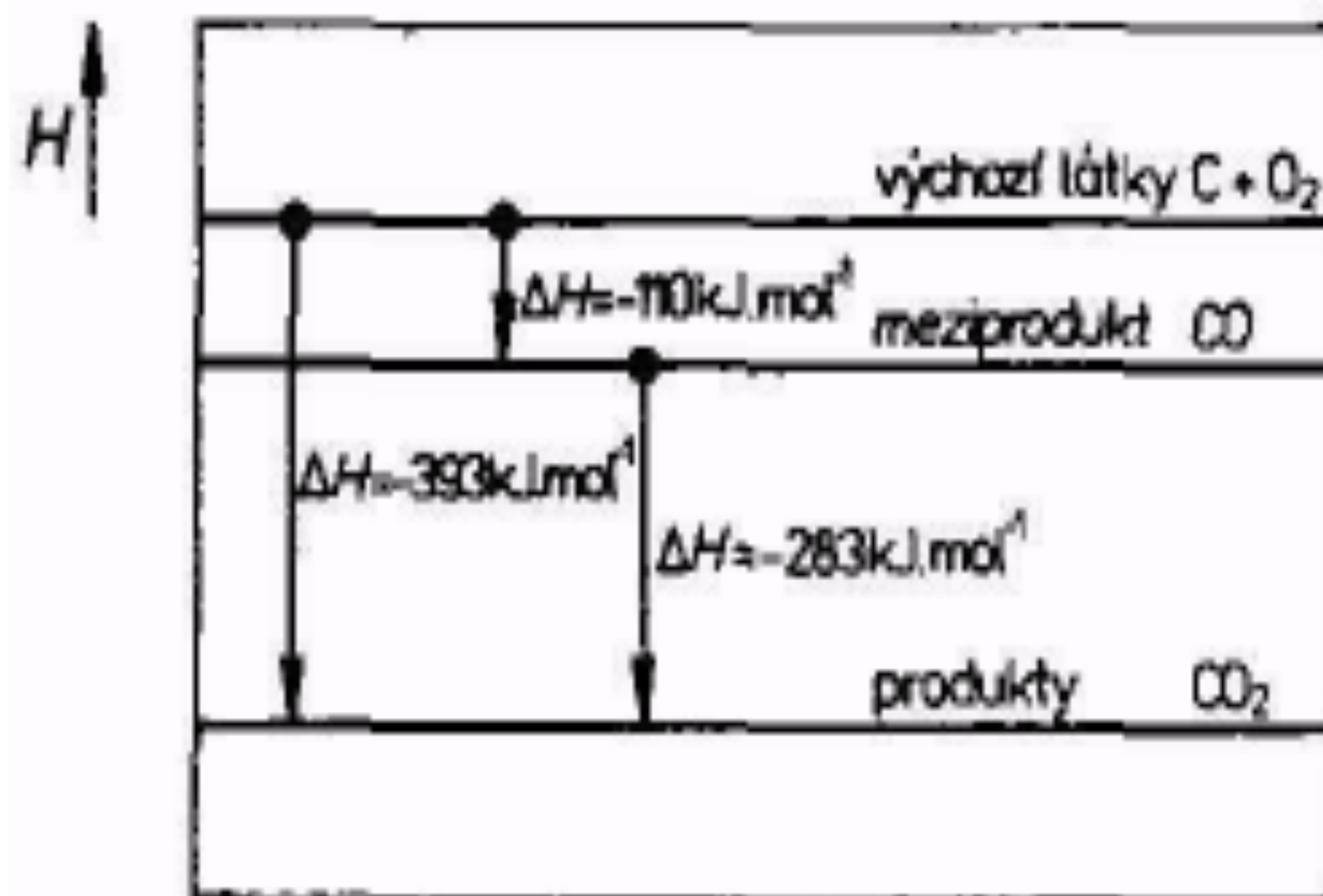
$$(\Delta H_T^\circ)_{A \rightarrow C} = (\Delta H_T^\circ)_{A \rightarrow B} + (\Delta H_T^\circ)_{B \rightarrow C}$$



A jsou výchozí látky, B meziprodukty a C produkty reakce.

Hessův zákon se používá k výpočtu reakčních tepel, jež *nelze získat přímým měřením*.

Příkladem může být reakční teplo oxidace uhlíku na oxid uhelnatý. Toto reakční teplo není možno změřit přímo, neboť i při opatrné oxidaci uhlíku vzniká vedle oxidu uhelnatého i oxid uhličitý. Změřit však můžeme reakční tepla oxidace uhlíku na oxid uhličitý a oxidu uhelnatého na oxid uhličitý:

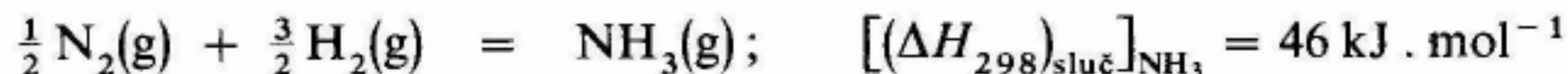


Pro snížení počtu termochemických údajů nutných k určení reakčního tepla určitého děje se zavádějí speciálně definovaná tepla — tepla slučovací a spalná.

**Slučovací teplo sloučeniny** je reakční teplo reakce, při níž vznikne jednotkové látkové množství této sloučeniny přímo z prvků.

*Slučovací teplo prvků za standardních podmínek je rovno nule.*

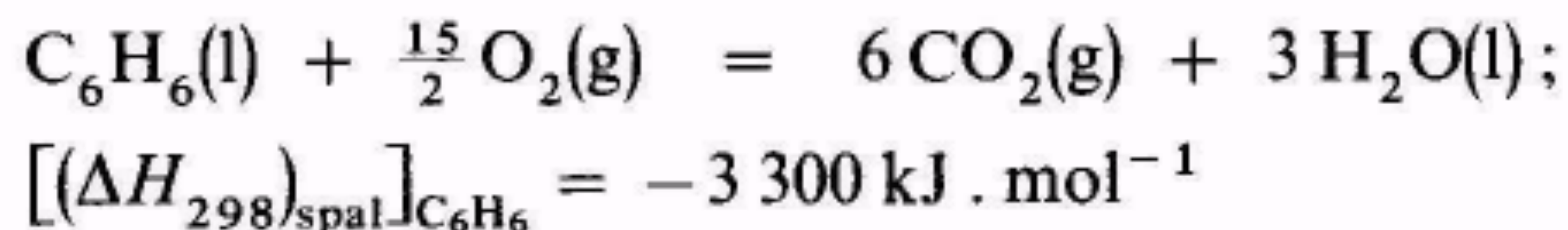
Slučovací teplo amoniaku je tedy reakční teplo reakce:



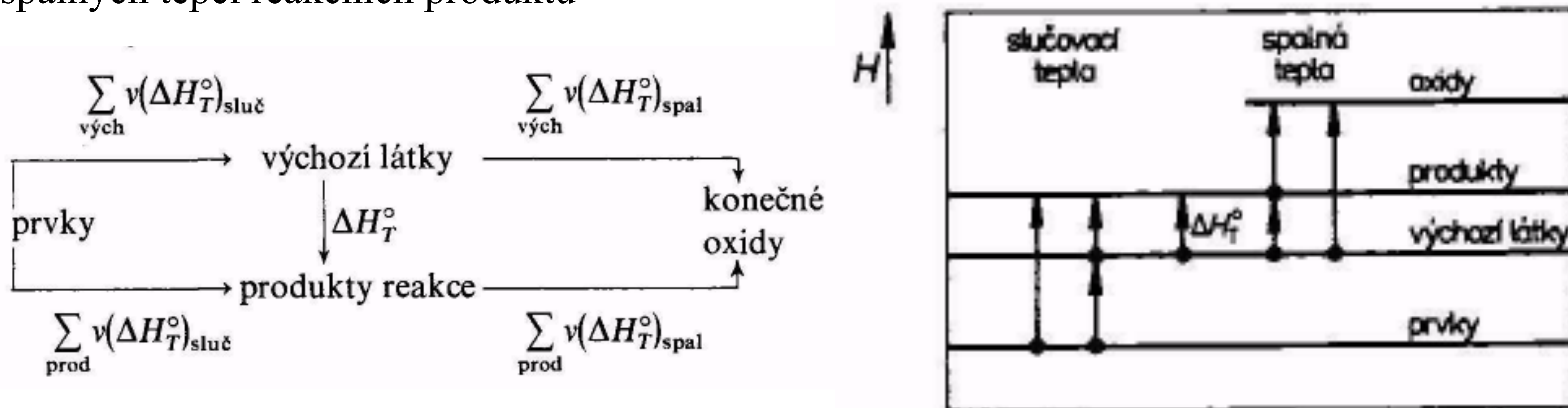
U organických látek lze měřit spíše tepla spojená s jejich spálením.

**Spalné teplo** je reakční teplo reakce, při níž se jednotkové látkové množství dané látky zoxiduje na nejstálejší oxidy (konečné oxidační produkty).

Spalné teplo benzenu je tedy reakční teplo této reakce:

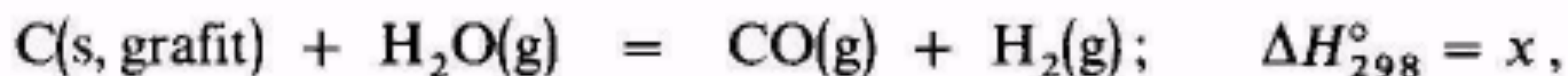


Z tabelovaných hodnot standardních spalných nebo slučovacích tepel jednotlivých sloučenin je možno vypočítat standardní reakční teplo *jakékoliv reakce*, které je dáno buď součtem slučovacích tepel reakčních produktů, zmenšených o součet slučovacích tepel výchozích látek, nebo součtem spalných tepel výchozích látek zmenšených o součet spalných tepel reakčních produktů



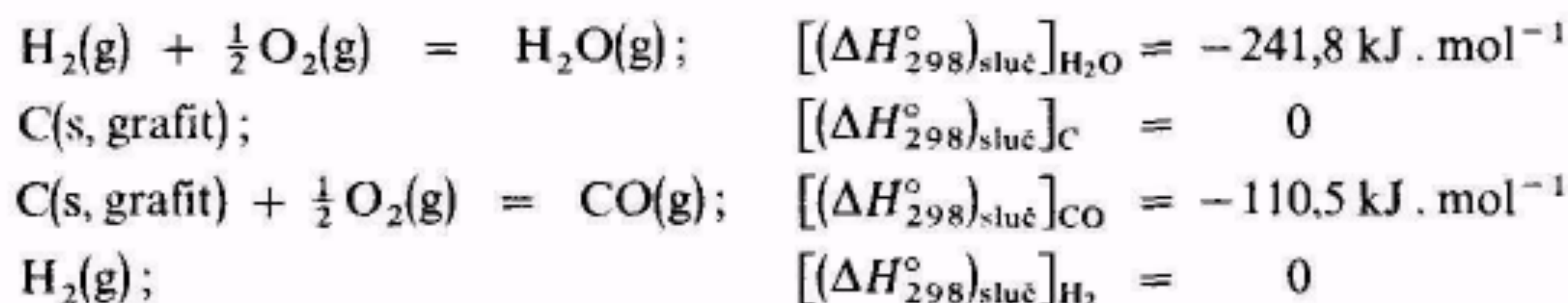
$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= \sum_{\text{prod}} v(\Delta H_T^0)_{\text{sluč}} - \sum_{\text{vých}} v(\Delta H_T^0)_{\text{sluč}} = \\ &= \sum_{\text{vých}} v(\Delta H_T^0)_{\text{spal}} - \sum_{\text{prod}} v(\Delta H_T^0)_{\text{spal}} \end{aligned}$$

Jako příklad uvedeme výpočet reakčního tepla reakce

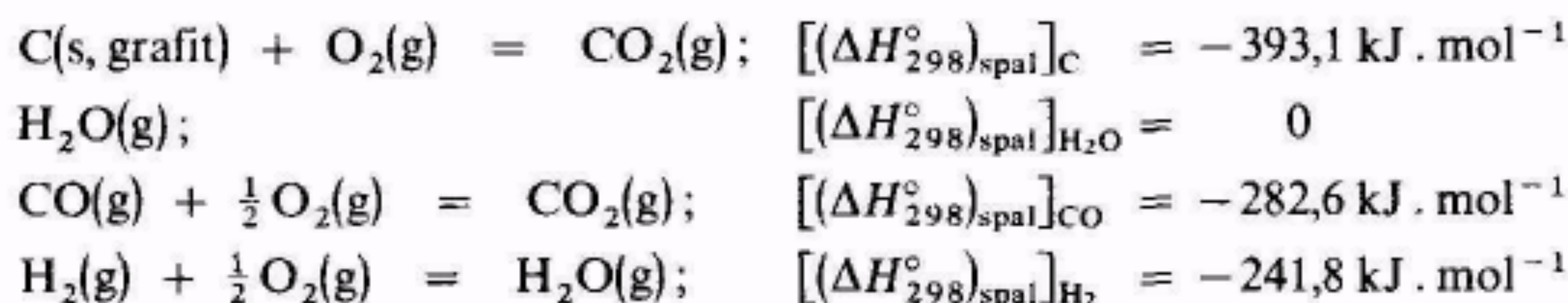


a to jak pomocí slučovacích, tak i spalných tepel.

Pro výpočet potřebujeme znát slučovací tepla:



Pro spalná tepla platí:



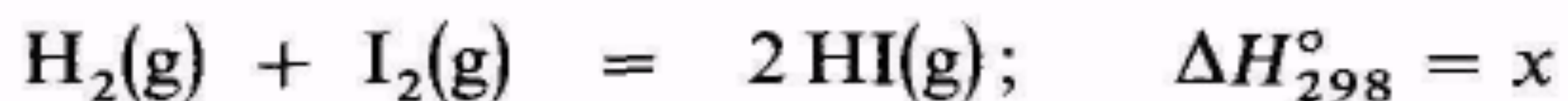
Hledané reakční teplo počítané ze slučovacích tepel je:

$$\begin{aligned} x &= [(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{sluč}}]_{\text{CO}} - [(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{sluč}}]_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 131,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Použijeme-li k výpočtu spalná tepla, dostaneme:

$$\begin{aligned} x &= [(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{spal}}]_{\text{C}} - [(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{spal}}]_{\text{CO}} - [(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{spal}}]_{\text{H}_2\text{O}} = \\ &= -393,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-282,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = \\ &= 131,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Reakční tepla lze *odhadnout* i ze známých hodnot vazebných energií. Reakční teplo je dáno součtem energie *spotřebované na rozštěpení původních vazeb* ve výchozích látkách (systém energii přijímá, energie má tedy kladné znaménko) a *energie, která se uvolní při vzniku nových vazeb* v molekulách produktů (systém energii uvolní, ta má tedy záporné znaménko).



$$x = 435 + 150 + 2(-299) = -13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{H—H} \dots 435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{I—I} \dots 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

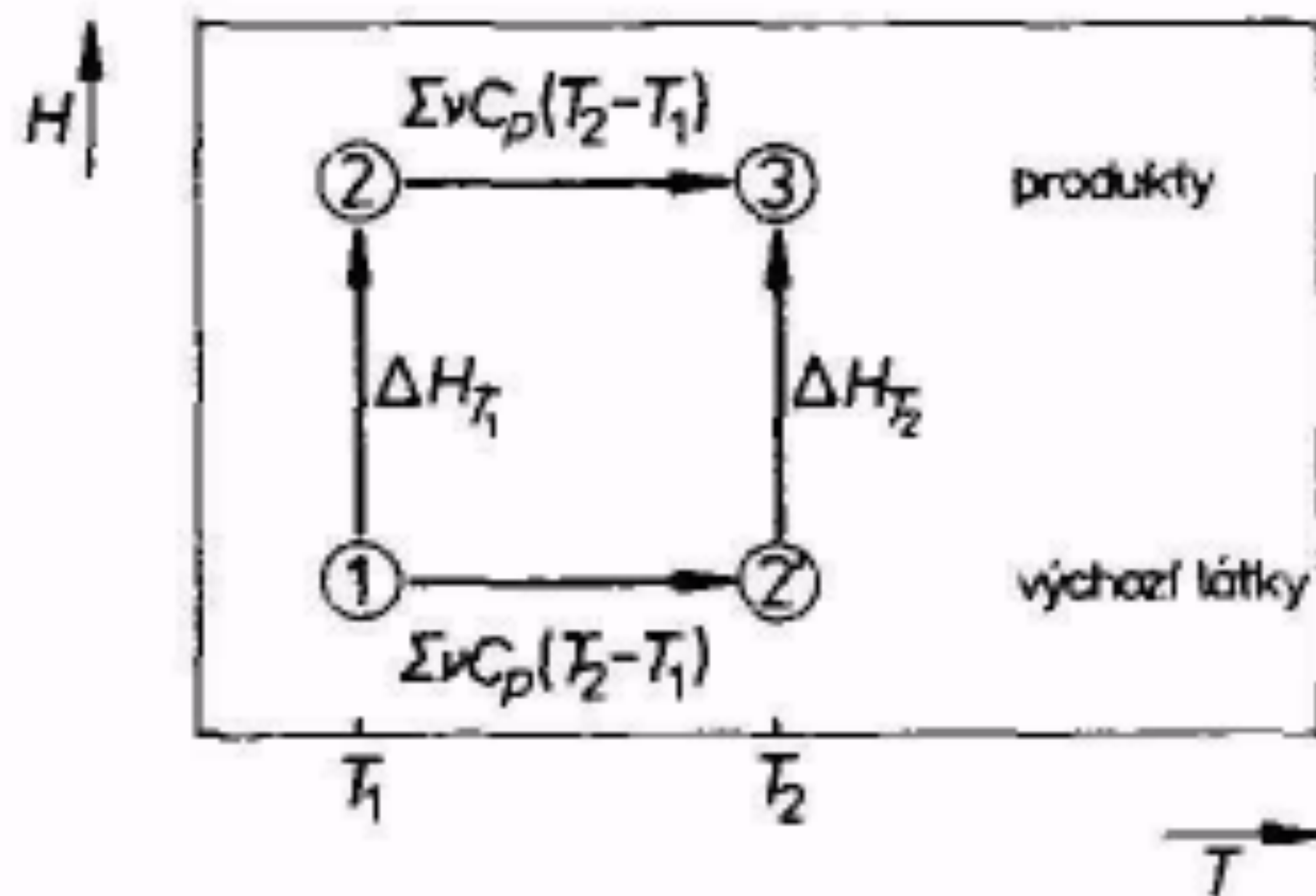
$$\text{H—I} \dots 299 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reakční tepla vypočítaná ze spalných či slučovacích tepel nebo z vazebné energie platí pro standardní teplotu  $298,15 \text{ K} = 25^{\circ}\text{C}$ .

Často potřebujeme znát reakční tepla při jiné teplotě. K odvození **teplotní závislosti reakčních tepel** použijeme opět Hessův zákon.

Porovnáváme dvě cesty od výchozích látek o teplotě  $T_1$  (stav **(1)**) k produktům o teplotě  $T_2$  (stav **(3)**).

- Při prvním způsobu nejdříve při teplotě  $T_1$  proběhne reakce a pak produkty (stav **(2)**) ohřejeme na teplotu  $T_2$ ;
- Při druhém způsobu výchozí látky ohřejeme na teplotu  $T_2$  (stav **(2)**) a ty pak necháme zreagovat na produkty.



K výpočtu pak lze použít rovnici

$$\Delta H_{T_2}^{\circ} = \Delta H_{T_1}^{\circ} + (T_2 - T_1) \left( \sum_{\text{prod}} \nu C_p - \sum_{\text{vých}} \nu C_p \right),$$

$$(\Delta H_r^{\circ})_{T_2} = (\Delta H_r^{\circ})_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

$$\Delta c_p = \left[ \sum (n \cdot c_p)_{\text{prod}} - \sum (n \cdot c_p)_{\text{react}} \right]$$





# DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMIKY

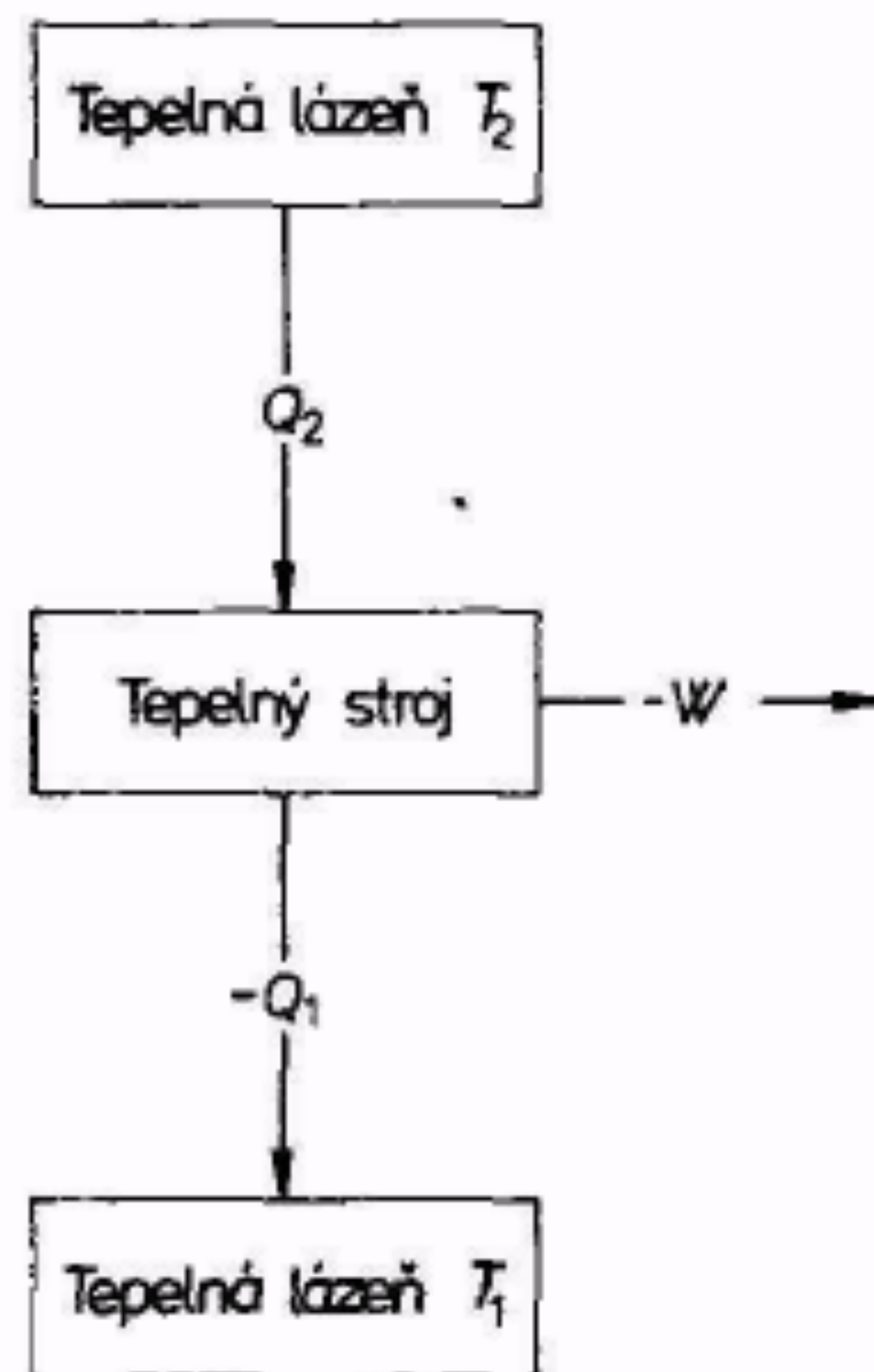
Z první věty termodynamiky plyne, že koná-li nějaký systém práci, je to buď na úkor jeho *vnitřní energie, nebo na úkor tepla přijímaného* z okolí.

Pro získávání práce jsou důležité děje probíhající cyklicky (systém se periodicky vrací do stavu o stejné vnitřní energii a práci koná jen na úkor tepla přijatého z okolí). I když z první věty plyne, že není možno sestrojít stroj, který *by produkoval práci z ničeho, neplyne z ní žádné omezení pro přeměnu tepla přijatého z okolí na práci.*

Ukazuje se, že *každý cyklicky pracující tepelný stroj musí pracovat nejméně mezi dvěma tepelnými lázněmi.* Stroj získá od teplejší lázně (teplota  $T_2$ ) energii ve formě tepla  $Q_2$ . Část této energie však přemění na práci  $W$ , zbytek odevzdá chladnější lázni (teplota  $T_1$ ) ve formě tepla  $-Q_1$ .

Platí tedy  $Q_2 = -W - Q_1$  neboli  $-W = Q_2 + Q_1$ .

Tato skutečnost je podstatou druhé věty termodynamiky.



**Druhá věty termodynamiky** (dvě ekvivalentních slovní formulace):

a) *Nelze sestrojít periodicky pracující stroj, který by dodával okolí práci na úkor tepla odebraného jedinému tepelnému rezervoáru (Thomson 1851).*

b) *Teplo nemůže samovolně přecházet ze soustavy o nižší teplotě do soustavy o teplotě vyšší (Clausius 1850).*

***Kolik tepla lze přeměnit na práci?***

Carnot r. 1824: na čem závisí účinnost  $\eta$  systému. Ta je definována jako poměr práce systémem odevzdané k teplu přijatému od teplejší lázně:

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2}$$

Výpočet provedl pro nejjednodušší případ, kdy s jedním molem ideálního typu provedl mezi lázněmi o teplotách  $T_2$  a  $T_1$  ( $T_2 > T_1$ ) reverzibilní cyklus, skládající se ze čtyř kroků:

❖ První krok je *izotermická expanze*, při níž se systém dostane z výchozího stavu 1 (charakterizovaného stavovými veličinami  $p_1$ ,  $V_1$  a  $T_2$ ) do stavu 2 ( $p_2$ ,  $V_2$ ,  $T_2$ ). Při tom systém přijme od teplejší lázně teplo

$$Q_2 = RT_2 \ln(V_2/V_1).$$

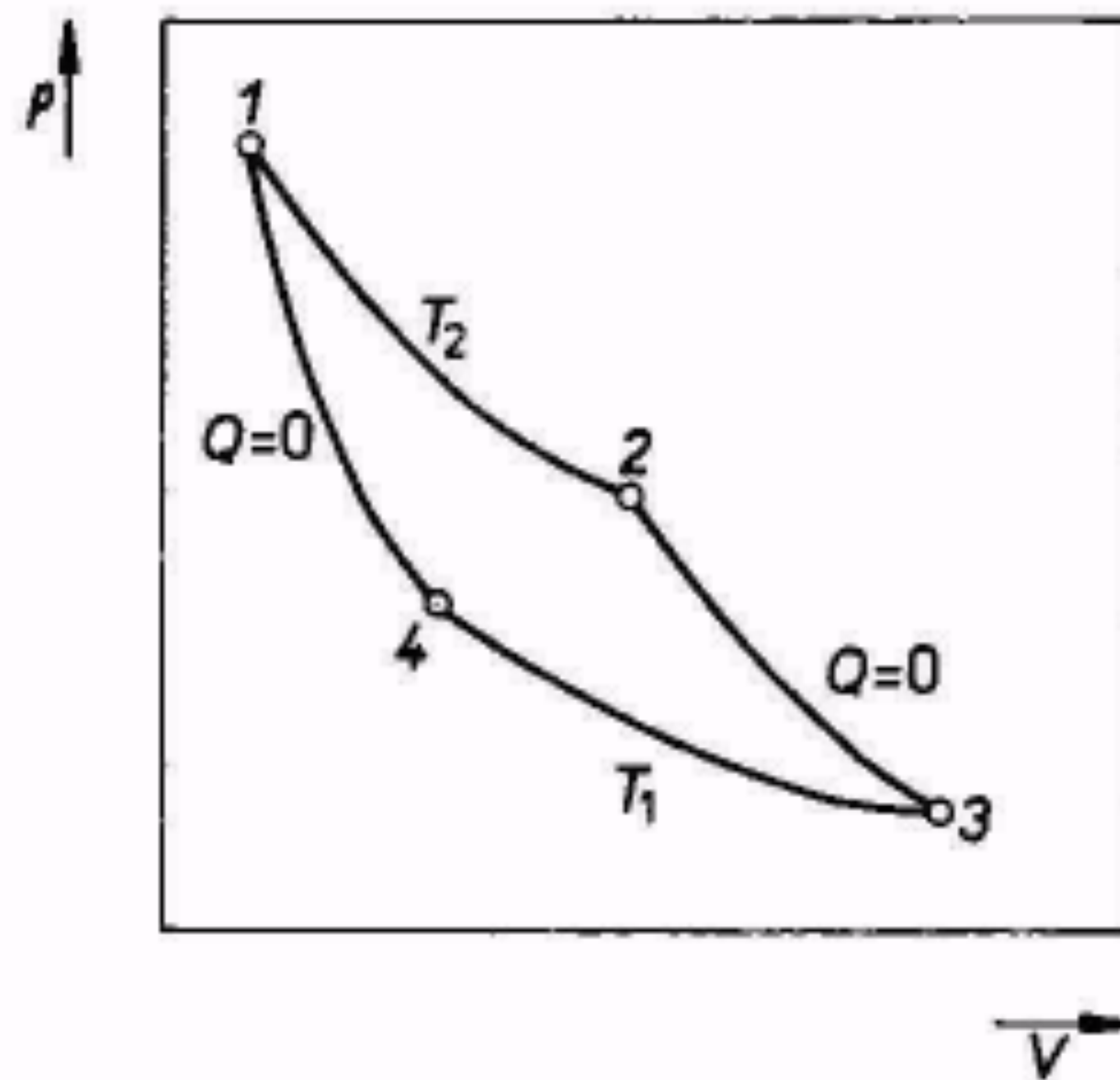
❖ Druhým krokem je *adiabatická expanze* ze stavu 2 do stavu 3 ( $p_3$ ,  $V_3$ ,  $T_1$ ). Při tomto ději systém žádné teplo nepřijme.

❖ Třetím krokem je *izotermická komprese* ze stavu 3 do stavu 4 ( $p_4$ ,  $V_4$ ,  $T_1$ ), která je provázena odevzdáním tepla chladnější lázni  $Q_1 = RT_1 \ln(V_4/V_3)$ .

❖ Poslední krok, *adiabatická komprese*, tedy opět bez výměny tepla, slouží k převedení plynu ze stavu 4 do výchozího stavu 1.

Protože z rovnice adiabaty lze odvodit, že  $V_2/V_1 = V_3/V_4$ , dostaneme

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = \frac{R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$



což lze upravit na tvar:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Carnot ukázal, že ze všech soustav pracujících cyklicky mezi tepelnými rezervoáry o teplotách  $T_2$  a  $T_1$  ( $T_2 > T_1$ ) má **vratně** pracující soustava **největší** účinnost.

Je vidět, že **účinnost všech vratných** soustav (pracují-li mezi teplotami  $T_2$  a  $T_1$ ) **je stejná**. Účinnost nevratných dějů  $\eta_{ir}$  je vždy menší a platí pro ni:

$$\eta_{ir} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} < \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad \text{nebo} \quad \sum_{i=1}^2 \frac{(Q_{ir})_i}{T_i} < 0$$

Z úvah o obecném cyklickém ději, při kterém soustava přijde do styku s velkým počtem lázní o různých teplotách  $T_i$  a při tom s nimi vymění tepla  $Q_i$  (od některých lázní teplo přijme, některým naopak odevzdá), lze odvodit vztah:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Roste-li počet lázní tak, že od každé z nich přijme systém jen **diferenciál tepla  $dQ$**  a teplota lázní se spojitě mění, lze sumaci nahradit integrací.

Tím dostaneme rovnici, kterou lze považovat za **matematickou formulaci druhé věty termodynamiky**:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

# APLIKACE DRUHÉ VĚTY TERMODYNAMIKY

## ENTROPIE

Rovnice  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$  platí pro obecný cyklický děj. Je-li tento děj ireverzibilní, platí vztah  $\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} < 0$ ; pro reverzibilní cyklus platí  $\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0$ .

Výraz  $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$  je úplným diferenciálem **nové stavové funkce**, která byla nazvána **entropie** a značí se  $S$ . Je tedy definována rovnicí:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Při **vratném izotermickém přechodu** ze stavu A do stavu B je změna entropie  $\Delta S = S_B - S_A$  rovna teplu, které soustava při tomto ději přijme, dělenému absolutní teplotou soustavy:

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

Mějme nyní systém, který přejde ze stavu A do stavu B **adiabaticky (vratně nebo nevratně)** ( $\Delta S=0$ ) a zpět do stavu A **vratně** (soustava nemusí být izolovaná a může vyměňovat teplo s okolím). Oba tyto děje tvoří obecný cyklus, pro který podle druhé věty termodynamiky platí, že je  $\leq 0$  :

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \leq 0$$

Pak pro přechod zpět ze stavu B do A:  $S_A - S_B \leq 0 \Rightarrow \Delta S = S_B - S_A \geq 0$ .

*Probíhá-li v adiabaticky izolovaném systému nevratný děj, celková entropie systému stoupá. Probíhají-li v tomto systému děje vratné, entropie se nemění.* Protože všechny samovolné děje jsou nevratné, roste v adiabaticky izolovaném systému entropie tak dlouho, dokud se systém nedostane do rovnováhy.

*Za rovnováhy, kdy mohou probíhat jen děje vratné, je entropie soustavy maximální.*

# ENTROPIE, PRAVDĚPODOBNOST A USPOŘÁDANOST SYSTÉMU

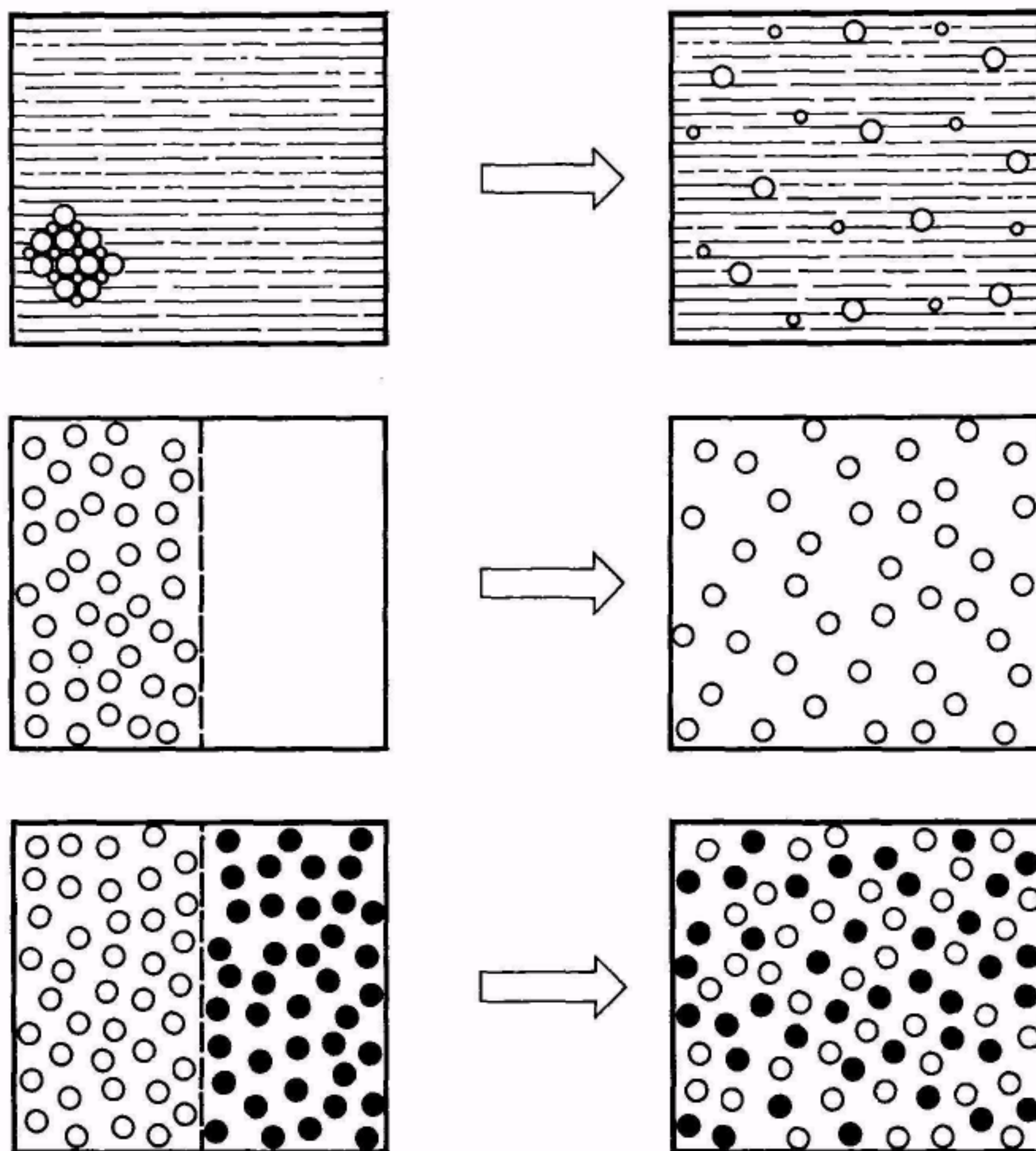
Teplo nikdy nepřejde samovolně z chladnějšího tělesa na teplejší, z roztoku se samovolně nevydělí pevná látka a čisté rozpouštědlo, plyn se sám nezkomprimuje, směs plynů se sama nerozdělí.

Vidíme, že *samovolně přechází systém z více uspořádaného stavu charakterizovaného existencí nějakého gradientu v systému* (např. tepelného, koncentračního, tlakového) *do stavu méně uspořádaného* (gradienty vymizí).

<sup>a</sup> Pevné látky se v rozpouštědle samovolně rozpouštějí. Přitom uspořádaná krystalická struktura mizí a ionty se rozptýlí v rozpouštědle - dochází ke zvýšení neuspořádanosti systému. Roztok tedy představuje stav s vyšší pravděpodobností než čisté rozpouštědlo a v něm nerozpustné krystalky (a).

<sup>a</sup> Plyn nezůstane v jedné části nádoby, má-li k dispozici nádobu celou (b).

<sup>a</sup> Z původně více uspořádaného systému (plyn v části nádoby, druhá část prázdná) se samovolnou expanzí dostane systém do pravděpodobnějšího stavu s menší uspořádaností (molekuly plynu jsou rozptýleny v celé nádobě) (c).



7.14 Znázornění některých samovolných dějů. *a* — rozpouštění krystalů; *b* — expanze plynů; *c* — mísení plynů



Jsou-li dva plyny v nádobě odděleny přepážkou (každý je v jedné části nádoby — obr. c), dojde po odstranění přepážky k jejich samovolnému míšení. Přitom se zvyšuje neuspořádanost systému. Směs plynu je tedy mnohem pravděpodobnější stav než stav, kde by se v jedné nádobě plyny nemísily.

Je vidět, že *samovolné děje*, které jsme již charakterizovali *vzrůstem entropie*, lze charakterizovat též *vzrůstem neuspořádanosti systému* či vzrůstem pravděpodobnosti vznikajícího stavu vzhledem ke stavu výchozímu. Vztah mezi entropií  $S$  a pravděpodobností  $P$  nějakého systému formuloval *Boltzman* (1896):

$k$  je Boltzmanova konstanta  $k = R/N_A$ .

$$S = k \ln P$$

Vypočítejme nyní s použitím tohoto vztahu změnu entropie při expanzi plynu.

- Necht' počáteční stav (stav 1) je takový, že jeden mol ideálního plynu je v jedné polovině této nádoby a druhá polovina je prázdná.
- Přejdeme nyní ke konečnému stavu (stav 2) tak, že odstraníme přepážku a necháme plyn expandovat do celé nádoby.
- K výpočtu změny entropie systému při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 je nutno znát pravděpodobnosti obou stavů  $P_1$  a  $P_2$ .
- Pravděpodobnost, že všechny molekuly jsou před odstraněním přepážky jen ve zvolené polovině nádoby, je rovna jedné ( $P_1 = 1$ ; jediná realizace, všechny molekuly jsou uvnitř).
- Při určování pravděpodobnosti konečného stavu vypočítáme nejprve pravděpodobnost  ${}^1P_2$ : jedna molekula má k dispozici celou nádobku a je v jedné její polovině. Ta je  ${}^1P_2 = 2$  (existují dva způsoby realizace: molekula v této polovině 1.) je, 2.) není).

Pravděpodobnost  ${}^2P_2$ , že v jedné polovině nádoby (i když mají k dispozici nádobku celou) budou současně dvě molekuly, je dána součinem pravděpodobností obou molekul  ${}^2P_2 = {}^1P_2 \cdot {}^1P_2 = 2 \cdot 2 = 2^2 = 4$  (existují čtyři způsoby realizace: ve zvolené polovině nádoby: 1. jsou obě molekuly, 2. je molekula první, 3. je molekula druhá, 4. není žádná molekula).

Na rozdíl od matematické pravděpodobnosti, která je dána poměrem počtu případů *příznivých k počtu* případů všech *možných*, udává *termodynamická pravděpodobnost*, kolika různými způsoby z hlediska mikroskopického uspořádání částic lze realizovat daný stav soustavy. Termodynamická pravděpodobnost tedy udává statistické rozdělení stavů mikročástic systému v jeho makroskopickém stavu. Jednotková pravděpodobnost v obou pojetích pravděpodobnosti znamená jistotu, že se daný jev realizuje. Matematické pravděpodobnosti  $\frac{1}{2}$  (jeden ze dvou možných případů je příznivý) odpovídá termodynamická pravděpodobnost 2 (jsou dva způsoby, jak daný jev realizovat, jeden příznivý, druhý nepříznivý); blíží-li se matematická pravděpodobnost nule, blíží se termodynamická pravděpodobnost číslu velmi vysokému

Pro tři molekuly dostaneme  $^3P_2 = 2 \cdot 2 \cdot 2 = 2^3 = 8$ .

Pravděpodobnost, že všech  $N_A$  molekul (jde o 1 mol plynu) bude současně v jedné polovině nádoby (i když by tyto molekuly mohly být v celé nádobce), je  $P_2 = 2^{-N_A}$ .

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{P_2}{P_1} = k \ln 2^{-N_A} = -N_A k \ln 2 = -R \ln 2$$

Pro porovnání vypočítáme tuto změnu entropie  $\Delta S$  pomocí vztahů klasické termodynamiky:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = R \ln \frac{V}{V/2} = R \ln 2$$

Máme-li závislost entropie na teplotě a objemu:

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \cdot c_V$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

popř. analogicky pro S(T,p):

$$S = S(T, p)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \cdot c_P$$

$$dG = -SdT - Vdp$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$dS = \frac{c_P}{T} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

Závislost entropie na na teplotě:

např. při [p]:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_P}{T} dT$$

Směšovací entropie:

$$\Delta S_{smes} = n_1 \cdot R \ln \frac{p}{p_1} + n_2 \cdot R \ln \frac{p}{p_2}$$

$$x_1 = p_1 / p$$

$$\Delta S_{smes} = n_1 \cdot R \ln \frac{1}{x_1} + n_2 \cdot R \ln \frac{1}{x_2}$$

$$\Delta S_{smes} = -R \sum n_i \cdot \ln x_i$$

$$\Delta S_{smes.M} = -R \sum x_i \cdot \ln x_i$$

# HELMHOLTZOVA A GIBBSOVA ENERGIE

Není-li systém adiabaticky izolován, je nutno do něho zahrnout i část okolí a při výpočtu stanovit celkovou změnu entropie  $DS$  nového, většího termodynamického systému jako součet změn původního systému a změn entropie do něho zahrnutého okolí.

Nutnost adiabatické izolovanosti systému plyne ze skutečnosti, že entropie je svou podstatou spojena s teplem.

Podívejme se, zda existuje nějaká jiná termodynamická funkce, spojená svou podstatou s prací, která by rovněž svým chováním charakterizovala směr nevratných dějů.

Dá se ukázat, že těmito funkcemi jsou Helmholtzova energie  $A$  (někdy označovaná těž  $F$ ) a Gibbsova energie  $G$

Uskutečněme jakýkoliv **vratný izotermický děj**. Pro změnu jeho vnitřní energie plyne z první věty:

$$dU = dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}}$$

$W_{\text{rev}}$  je celková práce, včetně práce neobjemové. Hodnota  $dQ_{\text{rev}}$  je určena součinem teploty a diferenciálu entropie. Tento člen  $TdS$  můžeme při izotermickém ději nahradit členem  $d(TS)$  a dostaneme:

$$dU = d(TS) + dW_{\text{rev}}$$

Definujeme-li rovnicí:  $U - TS = A$

**novou stavovou funkci  $A$  zvanou Helmholtzova energie**, získáme vztah:

$$dA = d(U - TS) = dW_{\text{rev}}; \quad \text{resp.} \quad \Delta A = \Delta(U - TS) = W_{\text{rev}}$$

Z něho plyne fyzikální **význam Helmholtzovy energie**.

***Její úbytek*** je při ***izotermickém reverzibilním*** ději roven práci, kterou systém odevzdá do okolí.

Již dříve jsme si ukázali, že práce při vratném provedení děje je větší než při dějích nevratných.

Vyčleníme-li z celkové práce  $W$  práci objemovou ( $W_{obj} = -p \cdot DV$ ):

$$dW - dW_{obj} = dW + p dV = dW^* ;$$

zůstanou ostatní druhy práce, které označíme jako práci neobjemovou  $W^*$ :

$$dA + p dV = d(U - TS) + p dV = dW^* ;$$

Proběhne-li vratný děj izotermicko-izochoricky, je objemová práce nulová ( $p \cdot DV = 0$ ) a platí:

$$(\Delta A)_{T,V} = W_{rev}^*$$

Rozdělení práce na objemovou a neobjemovou je výhodné pro děje izotermicko-izobarické. Pro ně lze člen  $pdV$  nahradit členem  $d(pV)$ :

$$\begin{aligned} dA + d(pV) &= d(U - TS) + p(dV) = d(U - TS + pV) = \\ &= d(H - TS) = d(A + pV) = dW_{rev}^* \end{aligned}$$

Definujme novou **stavovou funkci  $G$ , Gibbsovu energii** rovnicí:

$$G = U + pV - TS = H - TS = A + pV$$

Pak lze předešlý výraz upravit na tvar :  $(dG)_{T,p} = dW_{rev}^*$  resp.  $(\Delta G)_{T,p} = W_{rev}^*$

***Úbytek Gibbsovy energie systému při izotermicko-izobarickém ději je roven maximální práci, kterou systém může odevzdat do okolí.***



Důležité je chování Helmholtzovy a Gibbsovy energie při *vratných a nevratných* dějích.

*Probíhá-li nevratný izotermicko-izochorický děj v systému, který s okolím nevyměňuje neobjemovou práci, pak jeho Helmholtzova energie klesá.*

Probíhají-li v tomto systému děje *vratné*, *Helmholtzova energie se nemění*. Při konstantní teplotě a objemu se tedy samovolný děj projeví poklesem Helmholtzovy energie.

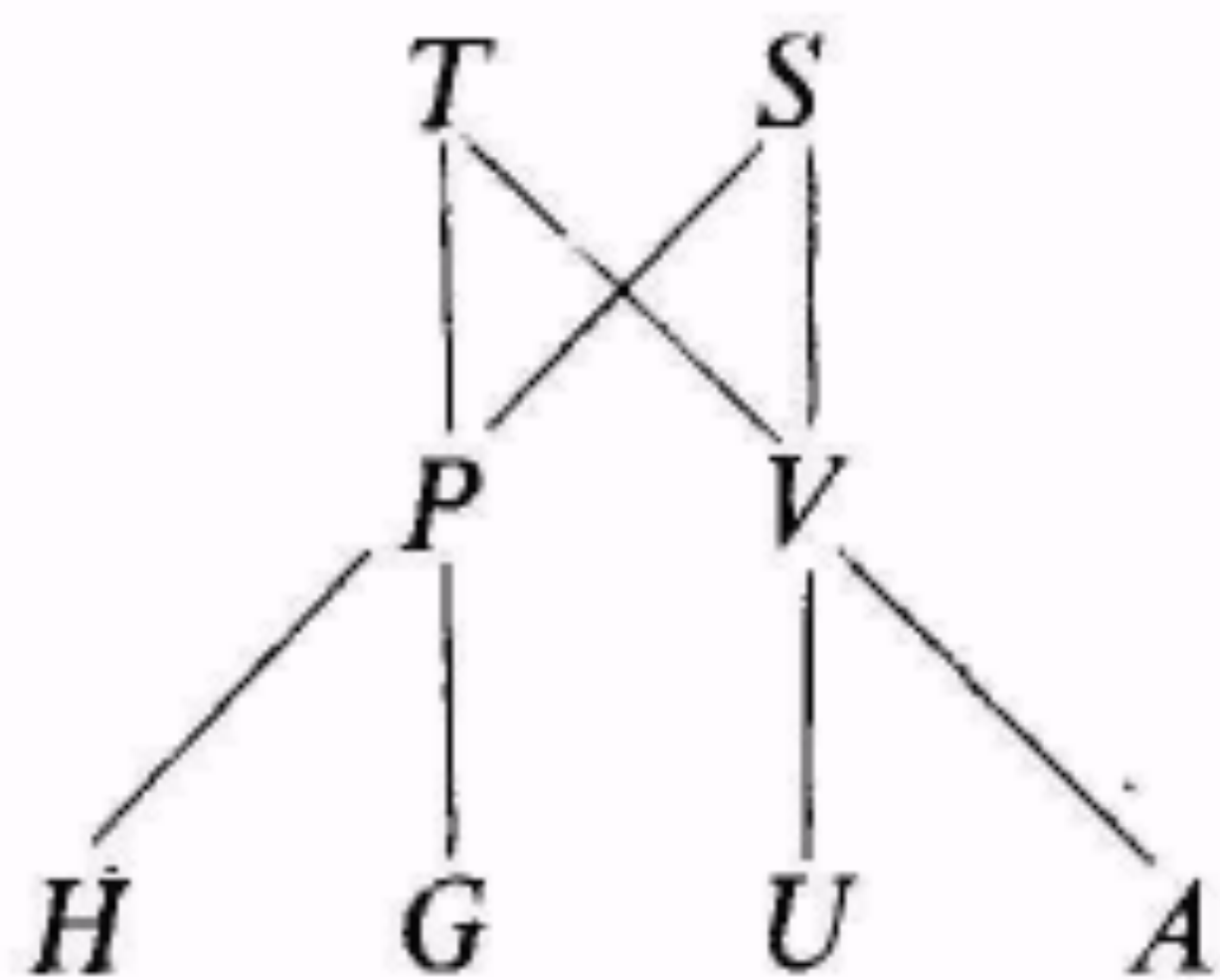
*Rovnováha je za uvedených podmínek charakterizována minimem Helmholtzovy energie.*

*Izotermicko-izobarické samovolné děje jsou obdobně charakterizovány poklesem Gibbsovy energie a její minimum určuje rovnováhu.*

Matematicky lze tyto podmínky rovnováhy vyjádřit takto:

$$\left\{ \begin{array}{ll} (dS)_{U,V} = (dS)_{H,P} = 0 & S \text{ je maximální} \\ (dA)_{T,V} = 0; & A \text{ je minimální} \\ (dG)_{T,P} = 0; & G \text{ je minimální} \end{array} \right.$$

. Ze schématu



Lze určit i další podmínky rovnováh např.:

$$\left\{ \begin{array}{ll} (dU)_{S,V} = 0 & (dT)_{G,P} = 0 \\ (dH)_{S,P} = 0 & (dT)_{A,V} = 0 \end{array} \right.$$

Ty však nemají praktický význam, protože udržovat konstantní hodnoty veličin  $S$ ,  $G$ ,  $A$  je stěží realizovatelné.

Spojené formulace 1. a 2. věty tdn.

$$dU = dq + dw = TdS - pdV$$

$$dH = d(U + pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Z Cauchyho podm. pro tot. diferenciál plynou tzv.

### Maxwellovy tdn. rce

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(-\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\left(-\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

a obdobně i vztahy:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$df = Mdx + Ndy$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

**a Gibbsovy-Helmholtzovy rce:**

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

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

nebo v jiném zápisu:

$$\left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta A - \Delta U}{T}$$

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

# AFINITA CHEMICKÝCH REAKCI

Probíhá-li chemická reakce ve směru tvorby produktů, je charakterizována **úbytkem Gibbsovy energie ( $\Delta G < 0$ )**.

*Hodnota veličiny  $\Delta G$  určuje, jakým směrem bude probíhat samovolný děj.*

## TŘETÍ VĚTA TERMODYNAMIKY

Ze změn  $\Delta A$  a  $\Delta G$  při chemických reakcích, probíhajících při velmi nízkých teplotách, dospěl *Nernst* (1906) k závěru, že *při absolutní nule probíhají reakce beze změn entropie*.

Ze souvislosti mezi entropií a uspořádaností soustavy vyvodil *Planck* (1912) závěr, který se uvádí jako **třetí věta termodynamiky**:

***Entropie ideálního krystalu čisté látky je při teplotě absolutní nuly nulová.***

Na rozdíl od termodynamických funkcí  $U$ ,  $H$ ,  $G$  a  $A$  je tedy  $S$  termodynamická funkce, u které známe i její **absolutní** hodnotu při teplotě 0 K.

Výpočtem pak lze stanovit absolutní hodnotu entropie i pro jiné teploty.



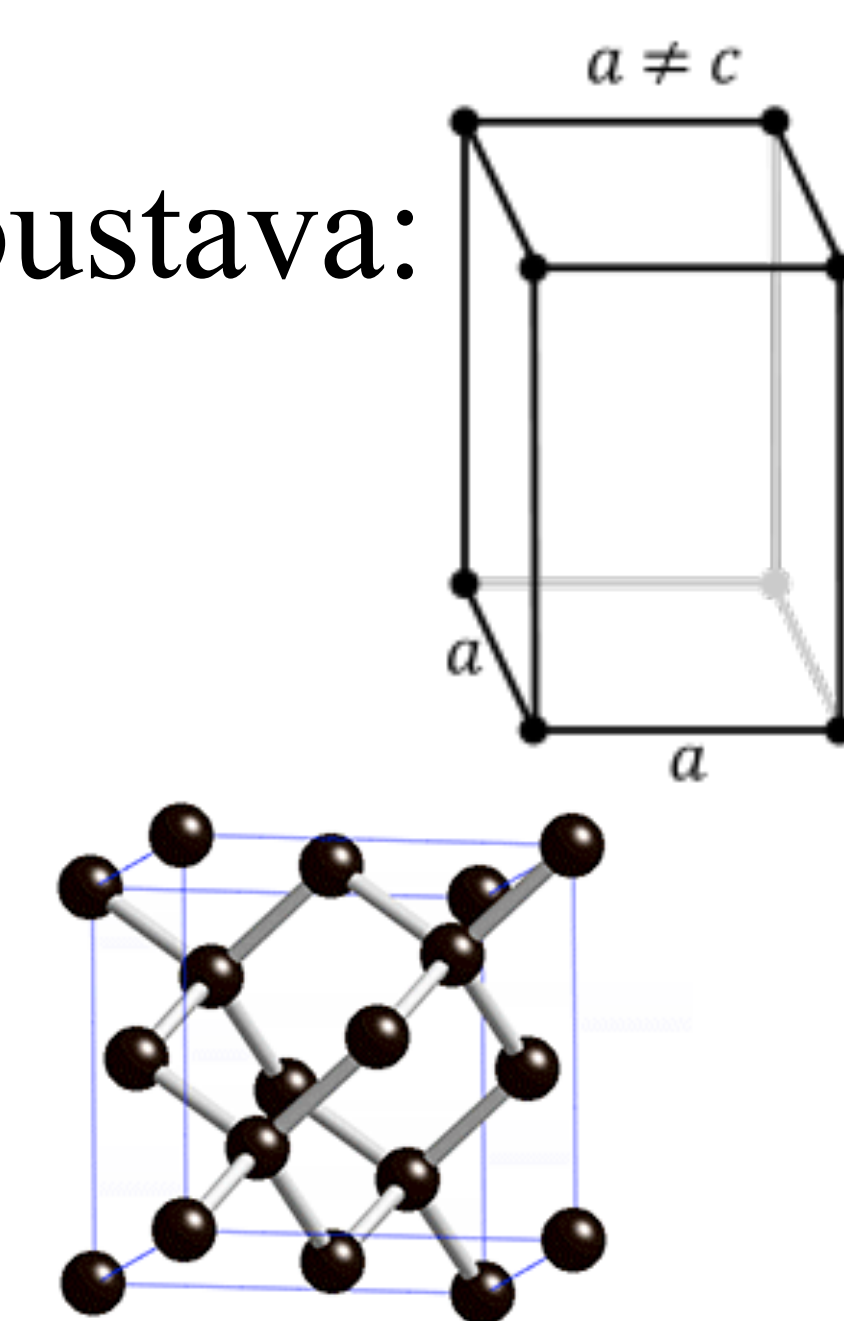
$S_8$ : kosočtverečná

nad 95.6 °C v jednodlonné soustavě

$S_n$ :

krystalografická soustava:  
tetragonální (bílá)

diamatová (šedá)



122 Jaký je průběh stavových funkcí  $G$  a  $H$  v závislosti na teplotě v oblasti blízké teplotě tzv. absolutní nuly ( $T = 0$  K), ukazuje obr. 3.9. Rovnice (3.52) je jednou z forem důležitého vztahu, který se nazývá *Gibbsova–Helmholtzova rovnice*. V jiné formě lze tento vztah vyjádřit takto:

3.19

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \quad (3.52a)$$

nebo takto:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_p = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial(1/T)}\right)_p = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = H \quad (3.52b)$$

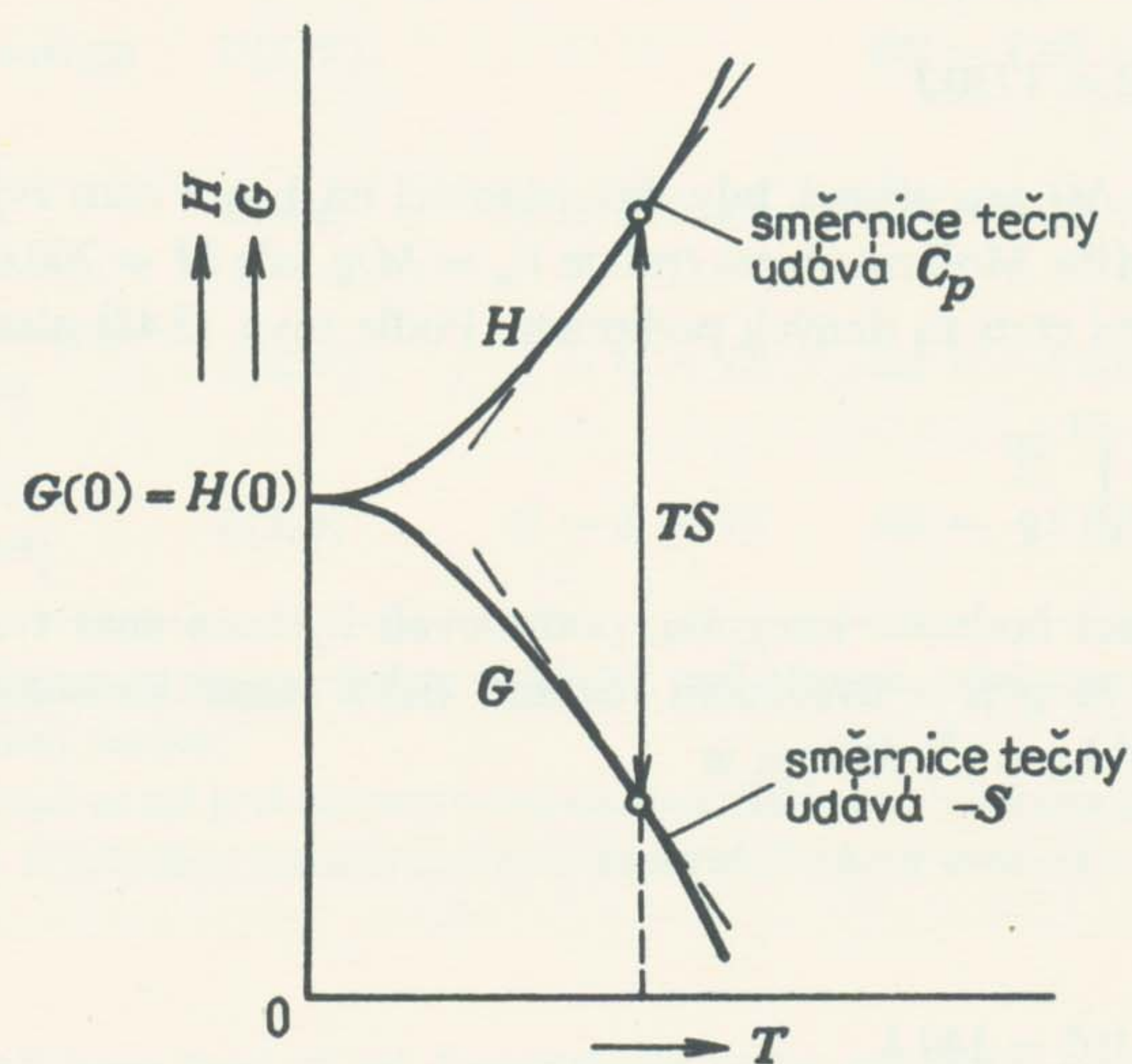
Pro přechod soustavy ze stavu 1 do stavu 2, pro nějž je

$$\Delta G = G_2 - G_1; \quad \Delta H = H_2 - H_1; \quad \Delta S = S_2 - S_1$$

platí rovn. (3.52) ve tvaru

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (3.53)$$

Tento tvar je zvláště užitečný z hlediska aplikace na chemické reakce. Zajímá-li nás například, jak by se měnila hodnota  $\Delta G$  určité chemické reakce [ $\Delta G = \sum G(\text{produkty}) - \sum G(\text{vých. látky})$ ], kdybychom danou reakci uskutečnili za téhož konstantního tlaku při různých konstantních teplotách, můžeme příslušné hodnoty  $\Delta G$  vypočítat právě pomocí rovn. (3.53).



Obr. 3.9. Průběh závislosti  $G-T$  a  $H-T$  za konstantního tlaku pro čistý prvek v oblasti blízké teplotě 0 K. Směrnice tečen obou křivek limitují pro  $T \rightarrow 0$  k nule, což znamená, že pro  $T \rightarrow 0$  platí  $C_p \rightarrow 0$  a  $S \rightarrow 0$