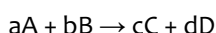


MO 2 CHEMICKÁ KINETIKA A TERMODYNAMIKA

- 1) Chemická kinetika - teorie aktivovaného komplexu, zákony chemické kinetiky.
- 2) Rychlost chemických reakcí a faktory, které ji ovlivňují.
- 3) Základní termodynamické veličiny a jejich význam.
- 4) Termochemie a termochemické zákony.
- 5) Slučovací a spalná tepla.
- 6) Entropie, Gibbsova energie.

CHEMICKÁ KINETIKA

- studuje **rychlost** chemických reakcí a její závislost na **faktorech** ovlivňujících rychlost chemické reakce
- vysvětluje **reakční mechanismy**



- pomalé reakce: esterifikace kyseliny octové, oxidace stříbra, koroze
- rychlé reakce: hoření, reakce alkalických kovů s vodou

dělení reakcí z pohledu r.k.:

izolované

- v soustavě probíhají sami
- nejsou na ně vázány jiné reakce

simultánní

- dochází k několika různým reakcím současně
 - **zvratné** - z reaktantů vznikají produkty stejně rychle jako z produktů reaktanty
 - **bočné**
 - společné reaktanty reagují za vzniku různých produktů
 - častější v organické chemii
- **následné**
 - produkty se stávají reaktantem v následující reakci
 - $A \rightarrow B \rightarrow C \dots \rightarrow P$
 - radikálová substituce alkanů (iniciace, propagace, terminace)



reakční rychlost

- časový **úbytek** molární **koncentrace** některého z **reaktantů** v závislosti na **čase**

$$v = - \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$v = \frac{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{\text{s}^{-1}}$$

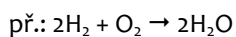
$$[v] = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

výchozí látky:

$$v = - \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

produkty:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$



$$v_{(\text{H}_2)} = - \frac{\Delta C_{(\text{H}_2)}}{\Delta t} \quad v_{(\text{O}_2)} = - \frac{\Delta C_{(\text{O}_2)}}{\Delta t}$$

z rovnice: $v_{(\text{H}_2)} = 2v_{(\text{O}_2)}$

teorie reakční kinetiky

- 1) srážková teorie
- 2) teorie aktivovaného komplexu

- 1) srážková teorie

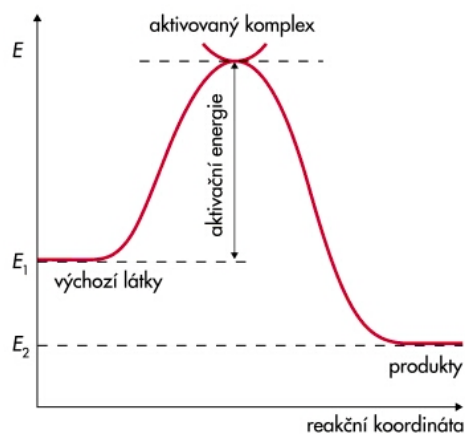
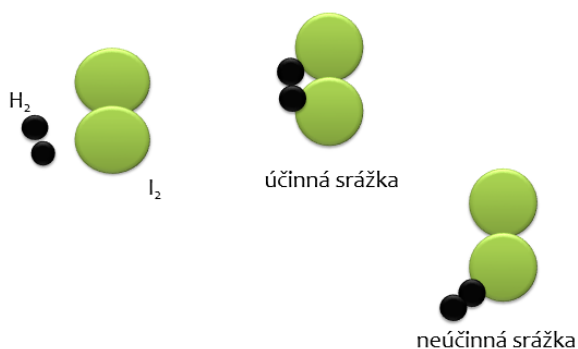
EFEKTIVNÍ (ÚČINNÁ) SRÁŽKA

- aby částice zreagovaly, musí dojít k účinné **srážce**
- (**neúčinná srážka** nevede ke vzniku produktů)
- pravděpodobnost srážky je úměrná **koncentraci** (tedy i rychlost reakce závislá na koncentraci)

podmínky srážky

→ vhodná **prostorová orientace částic**

→ dostatečná **kinetická energie částic** k překonání energetického valu (jeho výška je dána hodnotou E_A)



E_A - aktivační energie = je rovna energii potřebné k **rozštěpení zanikajících vazeb** ve výchozích látkách

doplňte:

- s rostoucí T _____ a s rostoucí koncentrací V _____ látek roste F _____ srážek částic a tím roste i frekvence

U _____ srážek (vedoucích k chemické reakci) a R _____ chemické reakce se tak Z _____ ...

(teplotou, výchozích, frekvence, účinných, rychlost, tvoří)

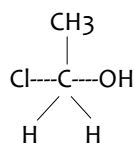
molekularita reakce

- číslo, které udává **počet částic**, jež se podílejí na vzniku **aktivovaného komplexu**
- nejpravděpodobnější a nejběžnější jsou reakce **bimolekulární** (A+B) = srazí se 2 molekuly
- existují také monomolekulární, trimolekulární jsou už jen výjimkou

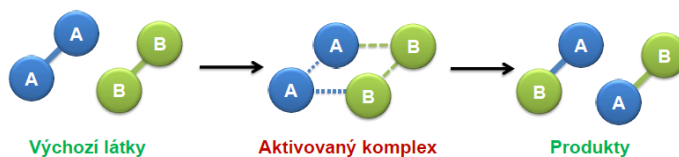
CV:

Vyznačte v aktivovaném komplexu a) parciální náboje b) zanikající vazbu c) vznikající vazbu.

Určete molekularitu reakce $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$, předpokládáme-li existenci aktivovaného komplexu o složení:



2) teorie aktivovaného komplexu



- při postupném přibližování molekul dochází k **zeslabování vazeb** mezi atomy v molekulách **výchozích látek** a energie se **spotřebovává**
- vzniká nový nestálý celek – **aktivovaný komplex**
 - **zanikají** vazby ve výchozích látkách
 - začínají se vytvářet **nové vazby** mezi **atomy** v **molekulách produktů** (energie se uvolňuje)
- aktivovaný komplex se rozpadá na **produkty**

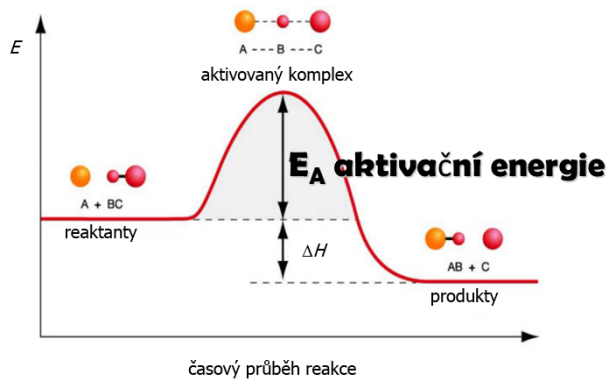
aktivační teorie E_a

- množství energie, kterou je třeba **dodat**, aby srážka byla efektivní
- slouží k překonání energetického valu
- pro různé reakce je výška energetického valu **RŮZNĚ VYSOKÁ !!!!!!!!!!!!!**
- reakční koordináta = časový průběh reakce

aktivovaný komplex

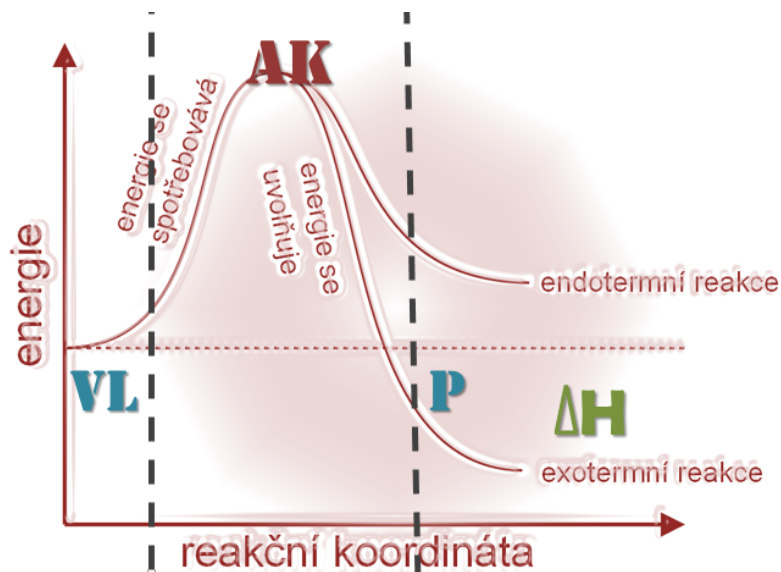
- vznikne po překonání energetického valu
- je značně **nestabilní** a rozpadá se za vzniku jednotlivých produktů

Teorie aktivovaného komplexu



teorie absolutní reakční rychlosti

- reakční rychlost je přímo úměrná **koncentraci aktivovaných komplexů**
- **exotermická** reakce: energie se při tomto ději uvolňuje → produkty stabilnější než výchozí látky - $\Delta H < 0$
- **endotermická** reakce: energie je třeba při tomto ději dodat → výchozí látky stabilnější než produkty - $\Delta H > 0$



CV: Při zániku vazeb se energie a) spotřebovává b) uvolňuje a při vzniku nových vazeb se energie

V grafu vyznačte energii vazebnou a disociační.

faktory ovlivňující rychlost chemické reakce

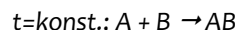
- koncentrace
- teplota
- tlak
- katalyzátor
- velikost styčných ploch

koncentrace

- Guldberg-Waageův zákon – rychlost chemické reakce je přímo úměrná **součinu koncentrací výchozích (reagujících) látek**
- s **rostoucí koncentrací** roste i pravděpodobnost **účinné srážky** reagujících molekul

kinetická rovnice (rychlost chemické reakce):

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$



- vyjadřuje **vztah** mezi **koncentrací výchozích látek** a **rychlostí** reakce
- přímo úměrná **součinu okamžitých molárních koncentrací výchozích látek** umocněných na **stechiometrické koeficienty** této látky (Waage Peter 1864)
- k.r. **jednotlivých reakcí** lze získat pouze analýzou **experimentálních údajů!!!**
- k.r. **nelze odvodit** z rovnic **chemických** (pouze u jednoduchých rovnic)

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

v = rychlost reakce

k = rychlostní konstanta (závislá na teplotě)

$$k = \frac{v}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

vycházíme ze vztahu: $v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$

$$k = \frac{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$[k] = \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

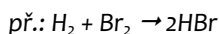
$[A], [B]$ = rovnovážné koncentrace vých. látek

a, b = koeficienty

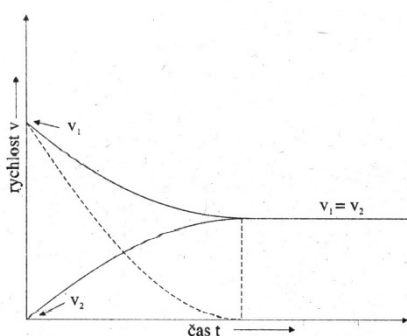
v **jednoduchých** případech totožné se **stechiometrickými koeficienty!!!!!!**
 lze **odvodit** pouze z **experimentálních údajů!!!!**

$a + b$ = řád reakce

- součet **koeficientů** u **koncentrací** látek v kinetické rovnici
- určuje se **experimentálně!!!**
- nezávisí-li reakční rychlost na koncentraci dané látky - exponent = 0
 reakce je vzhledem k této látce **nultého řádu**



- $v = k \cdot c^2(H_2) \cdot c(Br_2)$
 - reakce 2. řádu vůči vodíku
 - reakce prvního řádu vůči bromu
 - celkový řád reakce $3 = a + b = 2 + 1$
- když zvýším koncentraci **bromu 2x**, v se zvýší **2x**
- když zvýším koncentraci **vodíku 2x**, v se zvýší **4x**



graf:

Na tomto grafu je znázorněno jak rychlost v_1 s přibývajícím časem (a tedy úbytkem výchozích látek) **klesá**, zatím co rychlost zpětné reakce v_2 **stoupá**, protože produktů stoupá.

V určitém čase dojde k **vyrovnaní rychlostí** a tudíž k **rovnovážnému stavu**, kdy nebude ubývat ani přibývat produktů či výchozích látek (teoreticky, prakticky však neustále dochází k reakci, ta se ovšem navenek neprojeví).

Tomuto stavu se říká **dynamická rovnováha**.

vyjádření vztahu pro **rovnovážnou konstantu** (viz MO 4):

$$v_1 = v_2$$

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

$$K_A = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

v_1 a v_2 jsou rychlosti přímé a zpětné reakce
 k_1 a k_2 jsou rychlostní konstanty (závisí na teplotě a typu reakční soustavy)
 $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ jsou okamžité molární koncentrace látek A, B, C, D

teplota

- pokud látce dodáme energii ohřevem, **rychlost** pohybu molekul se **zvýší**
- zároveň **vzroste** i šance na **srážku** molekul
- srážky budou mít vyšší energii

Arrheniova rovnice

- udává vztah mezi **reakční rychlostí** a **teplotou**

$$k = A e^{-E_A/RT}$$

- k rychlostní konstanta (ze vztahu $v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$)
- A frekvenční faktor (konstanta, která vyjadřuje pravděpodobnost s jakou dojde k účinné srážce reagujících molekul)
- e základ přirozeného logaritmu, Eulerovo číslo ($e = 2,718$)
- E_A aktivační energie reakce [$J \cdot mol^{-1}$]
- R $R = 8,314 J K^{-1} mol^{-1}$ (univerzální plynová konstanta)
- T termodynamická teplota [K]

- vzroste-li **teplota**, vzroste hodnota **rychlostní konstanty** a tím i **rychlost** chemické reakce
- se **snižující** se hodnotou E_A u katalyzovaných reakcí se **zvýší rychlostní konstanta** a tím i **reakční rychlost**

...nebot'..... $v = k[A]^a[B]^b$...resp. $v = k.c^a(A).c^b(B)$

van't Hoff:

- na základě experimentů vyslovil závěr, že zvětšením teploty výchozích látek o 10 °C vzroste reakční rychlost 2x – 4x
 - ✓ například reakce vodíku a kyslíkuběžná teplota => prakticky žádná reakce,
 - ✓ 400°C => po 80-ti dnech lze prokázat vznik H₂O
 - ✓ 500°C => za dvě hodiny lze prokázat vznik H₂O
 - ✓ 600°C => výbuch

tlak

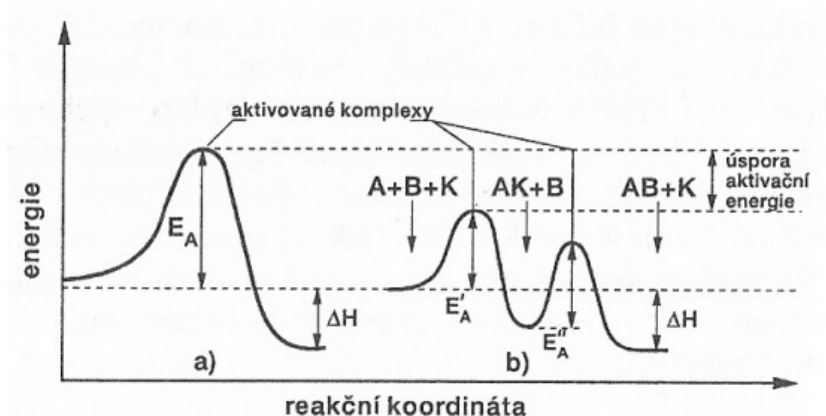
- pokud je alespoň jeden reaktant **plynný**, lze rychlost reakce ovlivnit tlakem
- zvýšením tlaku se zvýší pravděpodobnost srážky molekul
- s rostoucím tlakem se při nezměněném objemu zvyšuje i teplota, což plyne ze **stavové rovnice ideálního plynu:**

$pV = nRT$

- n – látkové množství v molech
- R – univerzální plynová konstanta ($R = 8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- T - termodynamická teplota v Kelvinech
- p – tlak v Pascalech
- V – objem v m³

katalyzátor

- vede reakci **jiným reakčním mechanismem**
- **aktivační energie** obou **dílčích** reakcí jsou **menší**, než **aktivační energie nekatalyzované reakce**
- mění reakční rychlost chemické reakce, ale na konci procesu zůstává nezměněna
- v biochemii jsou velmi často reakce katalyzovány **enzymy** (viz MO 23)



Obr. Graf nekatalyzované a katalyzované exotermické reakce.

- reakce bez katalyzátoru: $A + B \rightarrow AB$

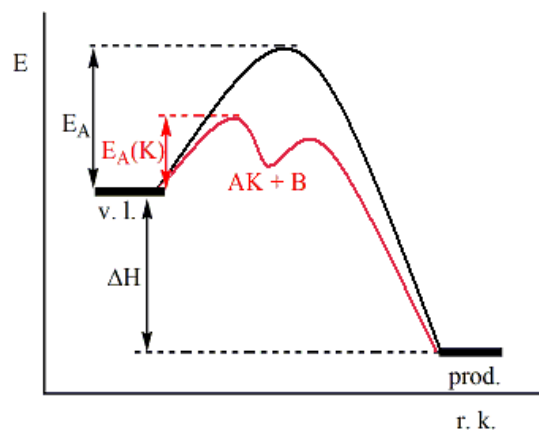
- reakce s katalyzátorem: $A + K \rightarrow AK$
 $AK + B \rightarrow AB + K$

negativní katalyzátory – inhibitory

- zpomalují průběh chemické reakce
- zvyšují aktivační energii, prodlužují čas k dosažení chemické rovnováhy
- nespotebovávají se

katalýza

- homogenní - reaktanty jsou s katalyzátorem ve stejné fázi
- heterogenní - reaktanty a katalyzátory jsou v různé fázi (např. kontaktní katalýza)



velikost styčných ploch

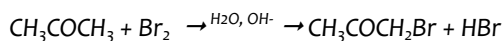
- skupenství reaktantů je také velmi důležitý faktor ovlivňující reakční rychlost (Fe piliny x práškové Fe)
- pokud jsou v různých skupenstvích, např. jeden reaktant je kapalina a druhý plyn - dochází ke kontaktu pouze na rozhraní fází

reakční mechanismus

- sled dílčích reakcí, dle kterých probíhá **skutečná přeměna** VL → P
- většina reakcí probíhá přes řadu dílčích reakcí (elementární reakce), jejichž druh a pořadí ze stechiometrických chemických rovnic určit nelze
- **nejpomalejší** dílčí reakce reakčního mechanismu **určuje rychlost** přeměny VL → P

př.:

bromace acetonu

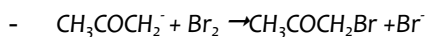


zjištěno experimentálně:

- rychlost ubývajícího acetonu je závislá na jeho koncentraci a na koncentraci OH⁻ iontů
- platí kinetická rovnice: $v = k \cdot c(\text{CH}_3\text{COCH}_3) \cdot c(\text{OH}^-)$

dílčí reakce:

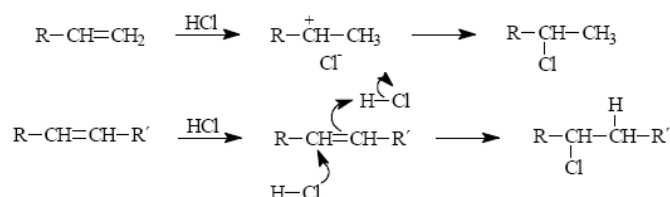
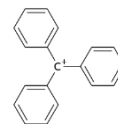
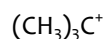
- $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
 - určuje, coby pomalejší, celkovou rychlost reakce, neboť odpovídá kinetické rovnici



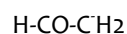
reakční meziprodukt

- **produkt** určité dílčí reakce a zároveň **výchozí látkou** pro následnou dílčí reakci
- běžné meziprodukty organických reakcí:

karbokation - částice nesoucí kladný náboj na atomu C $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$



karboanion - částice nesoucí kladný náboj na atomu C $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}^-$



radikály – částice s nepárovým elektronem $\text{H}\cdot, \text{Cl}\cdot, \text{CH}_3\cdot$

mechanismy organických reakcí (např. viz MO 12, 13, 14)

ADICE

A_E viz MO 12 - Acyklické uhlovodíky

ELIMINACE

E viz MO 14 - Halogenderiváty a dus. deriváty uhlovodíků

SUBSTITUCE

S_E viz MO 13 - Cyklické uhlovodíky

S_N viz MO 14 - Halogenderiváty a dus. deriváty uhlovodíků

S_R viz MO 12 - Acyklické uhlovodíky

dle typu činidel dělíme výše uvedené mechanismy na:

nukleofilní

elektrofilní

radikálové

pravidla:

Zajcevovo pravidlo (A_E)

- viz MO 14 - Halogenderiváty a dus. deriváty uhlovodíků

Markovnikovo pravidlo (E)

- viz MO 12 - Acyklické uhlovodíky

Chemická termodynamika

- studuje **přeměny** různých forem **energií** (energetická bilance) při chemických reakcích (= chemická energetika)
- popisuje **důsledky**, které z těchto přeměn vyplývají
- z termodynamických zákonitostí lze odvodit, proč mohou chemické reakce **probíhat** = **uskutečnitelnost** chemických reakcí

základní pojmy

soustava

- část prostoru, která je ohraničena skutečnými nebo smyšlenými stěnami (hranicemi)
1. soustava **otevřená** - vyměňuje s okolím **částice i energii** (př. voda v kádince)
 2. soustava **uzavřená** - vyměňuje s okolím **pouze energii**, nikoli částice (př. uzavřená láhev s teplou vodou)
 3. soustava **izolovaná** - **zabraňuje výměně** energií i částí s okolím (př. čaj v termosce)

stavové veličiny

- veličiny popisující stav soustavy
- veličiny, u kterých nelze změřit jejich absolutní hodnotu, ale pouze jejich **změnu** = charakterizuje změnu soustavy a změny závisí **pouze** na **výchozím a konečném stavu** soustavy!!!!!!!!!!!!!!

tlak – objem – teplota – hustota – látkové množství

- **extenzivní**
 - veličiny, které **závisí** na velikosti systému
 - hmotnost, objem, látkové množství
- **intenzivní**
 - veličiny, které **nezávisí** na velikosti systému
 - tlak, teplota, hustota

termodynamický děj

- přechod z jednoho stavu soustavy do druhého = každá **změna soustavy**
- **mění se stavové veličiny**

děje:

- **vratný** (reverzibilní)
 - soustava prochází velkým počtem malých změn, při kterých je stále v rovnováze s okolím
 - děj lze kdykoli zastavit a obráceným sledem změn **vrátit** soustavu i okolí o původního stavu
 - př.: voda → led
- **nevratný děj** (irreverzibilní)
 - přechod soustavy z jednoho stavu do druhého
 - všechny samovolné (bez dodání energie) reakce
 - **nelze vrátit** do původního stavu
- **rovnovážný**
 - v každém okamžiku je soustava ve stavu rovnováhy

- **nerovnovážný**
 - rovnováha se ustaví až po ukončení děje

je-li při ději některá veličina **konstantní**, projeví se to v pojmenování děje:

- **izotermický** děj - **t** = konstantní
- **izobarický** děj - **p** = konstantní
- **izochorický** děj - **V** = konstantní
- **adiabatický** děj - děj, při kterém *nedochází k tepelné výměně mezi soustavou a okolím* ($\Delta Q = 0$)

endergonický děj (endergonní)

- reakce, při kterých reagující soustava **spotřebovává** energii => energie produktů > energie výchozích látek

exergonický děj (exergonní)

- reakce, při kterých soustava **uvolňuje** energii do svého okolí => energie produktů < energie výchozích látek

Termochemie

- oddíl termodynamiky zabývající se **tepelnými změnami** (jevy) při chemických reakcích

základní pojmy:

1. reakční teplo Q

- kJ/mol
- teplo, které soustava při reakci **vymění s okolím**

- **přijme** (pohlť)
- **uvolní** (odevzdá)

$$Q = \Delta H$$

$$Q = \Delta U$$

změna **entalpie**

změna **vnitřní energie**

- pro izobarický děj

- pro izochorický děj

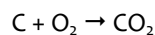
⇒ závisí na teplotě a tlaku

standardní reakční teplo

- ΔH_{298}°
- reakční teplo za standardních podmínek: $T = 298\text{K}$ ($t = 25^{\circ}\text{C}$), $p = 101,3\text{ kPa}$

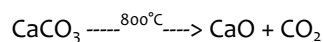
exotermní (exotermická) reakce

- $\Delta H < 0$
- teplo se **uvolňuje**
- hoření, spalování, oxidace; dýchání



endotermní (endotermická) reakce

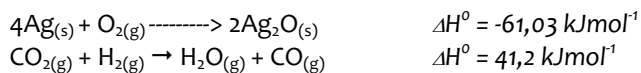
- $\Delta H > 0$
- teplo se **spotřebovává**



2. **molární teplo Q_m** – teplo vztažené na množství látek dané stechiometrickými koeficienty v chemické rovnici

3. **termochemická reakce** – tato reakce musí obsahovat:

- skupenské stavy látek
- reakční teplo



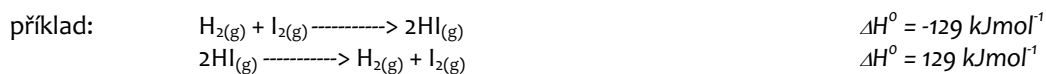
1 mol základních reakčních přeměn

- znamená, že zreagovala taková látková množství výchozích látek a vznikla taková látková množství produktů, jaká jsou udána stechiometrickými koeficienty v rovnici

termochemické zákony:

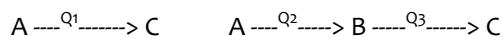
1. termochemický zákon: Lavoisier - Laplaceův

- **reakční teplo** reakce **přímé** a **zpětné** je až na znaménko **stejné**



2. termochemický zákon: Hessův

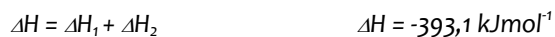
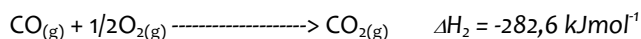
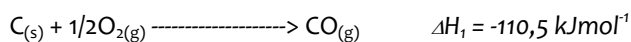
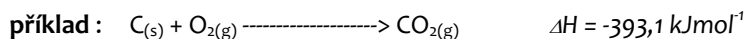
- výsledné reakční teplo chemické reakce nezávisí na způsobu jejího průběhu
- **závisí** pouze na **výchozím** a **konečném stavu soustavy** => nezávisí na stavech přechodných

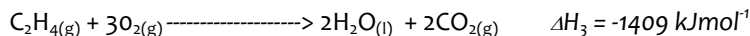
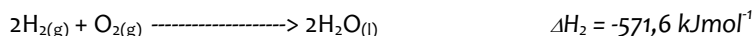
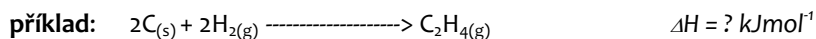


$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$



- $\text{A} + \text{B}_2 \rightarrow \text{AB}_2 \quad \Delta H_1$
- $\text{AB}_2 + \text{B}_2 \rightarrow \text{AB}_4 \quad \Delta H_2$





varianta 1: $\Delta H = 2 \cdot \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 2 \cdot (-383,7) + (-571,6) + (-1409) = -2747,4 \text{ kJmol}^{-1}$

varianta 2: $\Delta H = 2 \cdot \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = 2 \cdot (-383,7) + (-571,6) - (-1409) = -2747,4 \text{ kJmol}^{-1}$

Výpočty reakčního tepla:

- ze slučovacích tepel
- ze spalných tepel
- z hodnot vazebných energií (viz MO 2)

1. slučovací teplo:

- hodnoty nalezneme v MFCHT
- [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]
- reakční teplo reakce při níž **přímou syntézou z prvků** (ve standardním stavu) vznikne **1 mol sloučeniny**
- **slučovací tepla prvků = 0 !!!**
- standartní (základní) stav:
 - např. Au, Ag, Zn ve formě atomů
 - např. vodík, kyslík, chlor mají nulovou slučovací enthalpii ve dvouatomových molekulách H_2 , O_2 , Cl_2
 - volné atomy H, O, Cl mají slučovací teplo (enthalpie) paradoxně rovnou změně enthalpie (popř. vnitřní energie) při rozkladu molekul prvků na atomy
- **standardní slučovací teplo (ΔH_{298}^0)_{sluč}** jsou-li prvky i sloučeniny ve standardních stavech

$$\Delta H^0 = \sum_{\text{prod}} (\Delta H_{298}^0)_{\text{sluč}} - \sum_{\text{vých}} (\Delta H_{298}^0)_{\text{sluč}}$$

- nutno **vynásobit** sluč. tepla stechiometrickými koeficienty v
- **slučovací teplo je zároveň reakčním** teplem v případě, když z **1 molu** vznikne **1 mol sloučeniny** ($\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$)

závěr:

Reakční teplo (enthalpie) reakce se vypočítá jako **součet** standartních **slučovacích tepel** (enthalpií) **produktů** vynásobených jejich koeficienty od kterých se **odečte součet** standartních **slučovacích tepel** (enthalpií) **reaktantů** vynásobených jejich koeficienty.

2. spalné teplo:

- reakční teplo reakce, při níž je **1 mol látky spálen** v **kyslíku** na konečný, **nejstabilnější produkt**
- **slučovací teplo vody = 0 !!!**
- **standardní spal. teplo (ΔH_{298}^0)_{spal}** jsou-li prvky i sloučeniny ve standardních stavech

$$\Delta H^{\circ} = \sum_{\text{vých}} (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{spal}} - \sum_{\text{prod}} (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{spal}}$$

- nutno **vynásobit** spalná tepla stechiometrickými koeficienty **v**
- **spalné** teplo je **zároveň reakčním** teplem, když **spálením 1 molu vznikne 1 mol** ($C + O_2 \rightarrow CO_2$)

slučovací teplo se rovná **spalnému** v případě, kdy se **spaluje jeden mol** a **vznikne jeden mol !!!**

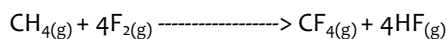
3. **disociační energie:** energie potřebná k rozštěpení vazby

- při štěpení vazby se energie spotřebovává – musíme ji dodat +
- při vzniku vazby se energie uvolňuje – vznikne -

příklad:

vazba	vazebná energie
C - H	415,1
C - F	484,9
F - F	158,8
H - F	568,5

Vypočítejte ΔH této reakce:



$$\Delta H = 4(415,1) + 4(158,8) - 4(484,9) - 4(568,5) = \dots\dots\dots$$

- pokud vyjde **záporná** hodnota ΔH – rce je **exotermní**

- pokud vyjde **kladná** hodnota ΔH – rce je **endotermní**

První termodynamický zákon = 1. věta termodynamická

- vnitřní energie je formulací 1. termodynamického zákona – **zákon zachování energie**
- teplo (Q) dodané soustavě při konstantním objemu soustavy se spotřebuje na zvýšení její vnitřní energie (U)

1. Vnitřní energie (U)

- reakční teplo Q
- celková energie soustavy zmenšená o kinetickou a potenciální energii soustavy

- lze ji zvýšit jen tím, že soustava přijme energii ve formě tepla (Q) nebo práce (W)
- před reakcí má soustava vnitřní energii U

$$\text{Platí vztah: } \Delta U = Q + W$$

2. Entalpie (H)

- reakční teplo Q
- zavádí se pro děje izobarické (p=konst.)
- můžeme opět, jako u všech stavových veličin měřit pouze změnu entalpie ΔH

$$\Delta H = U + pV \quad [H] = \text{kJmol}^{-1}$$

změna entalpie ΔH :

- **teplo, které se uvolní či spotřebuje** při dějích probíhajících za konstantního tlaku
- = **tepelný obsah látek**

3. Entropie (S)

- $[S] = \text{Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$
- míra **neuspořádanosti** soustavy
- čím je soustava **více uspořádaná**, tím má **nižší entropii** \Rightarrow „čím větší chaos“, tím je hodnota S vyšší a stav pravděpodobnější
- v přírodě vzrůstá entropie = tedy neuspořádanost = **méně uspořádaný** stav je **pravděpodobnější**, neboť je **energeticky výhodnější**

$$\Delta S = S_{\text{produktů}} - S_{\text{reaktantů}}$$

nutno **vynásobit** $S_{\text{produktů}}$ $i_{\text{reaktantů}}$ **stechiometrickými koeficienty v**

příklady vzrůstu entropie:

1. **rozpuštění** pevné látky v rozpouštědle (samovolný děj) = roztok je stav mnohem pravděpodobnější
2. **smísení** dvou plynů původně oddělených přepážkou
3. **změna skupenství** – pevná l. – kapalina, kapalina – plyn !!!
4. prvky **sloučené** ve sloučenině

4. Gibbsova energie G

(Helmholzova energie A - volná energie, při izotermicko-izochorickém ději)

- G
- jednotka J
- charakterizuje **samovolnost** průběhu (směru) **izobarických-izotermických** chemických reakcí (dějů) (konstantní **teplota a tlak**)
- charakteristika samovolnosti děje:
 1. zvětšení entropie = vzrůst neuspořádanosti
 2. všechny děje exotermické a některé endotermické

pro **změnu Gibbsovy energie** (ΔG) se zavádí tento vztah:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

popř. pro Helmholtzovu energii:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

předvídání průběhu chemických reakcí:

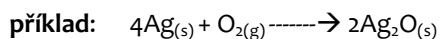
$\Delta G > 0$ děj samovolně **neprobíhá**

$\Delta G < 0$ děj samovolně **probíhá**

- 1) $\Delta H > 0, \Delta S < 0 \rightarrow \Delta G > 0$ děj samovolně **neprobíhá**
- 2) $\Delta H < 0, \Delta S > 0 \rightarrow \Delta G < 0$ děj samovolně **probíhá**
- 3) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ děj samovolně **probíhá pouze za podmíněk:** $T \cdot \Delta S > \Delta H$
- 4) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$ děj samovolně **probíhá pouze za podmíněk:** $T \cdot \Delta S < \Delta H$
- 5) $T \cdot \Delta S = \Delta H \rightarrow \Delta G = 0$ systém je v **rovnováze**

Tabulka: Usuzování na **samovolný** průběh chemické reakce:

	ΔH	$T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	samovolný průběh reakce
1.	(+)	(-)	(+)	ne
2.	(-)	(+)	(-)	ano
3.	(+)	(+)	(+) nebo (-)	za podmínky $T\Delta S > \Delta H$
4.	(-)	(-)	(+) nebo (-)	za podmínky $ \Delta H > T\Delta S $
5.	$\Delta H = T\Delta S$		$\Delta G = 0$	systém je v rovnováze



$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= -61,03 \text{ kJmol}^{-1} \\ \Delta S^0 &= -132,1 \text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ T &= 298\text{K} \\ \Delta G &= ?\text{J} \end{aligned}$$

$$\Delta G = -61,03 \cdot 10^3 - 298 (-132,1) = -21,69 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1} - \text{děj probíhá samovolně}$$

dále se může používat pro vyjádření **změny Gibbsovy energie** (ΔG) tento vztah:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

n.....počet částic
F..... 96500C