

Fenomenologická termodynamika

- Popisuje makroskopický stav
- Neuvažuje vnitřní stavbu hmoty



termodynamická
soustava (systém)

Vnitřní parametry
teplota T
vnitřní energie U
tlak p
látková množství $n_1, n_2, \dots$
...

okolí

Vnější podmínky
Objem V
externí silová pole ...

Axiomy termodynamiky

- Existence termodynamické rovnováhy
 - Za neměnných vnějších podmínek dojde soustava do rovnováhy
- Aditivita vnitřní energie
 - Vnitřní energie soustavy je součtem vnitřních energií jejích makroskopických částí – intenzivní a extenzivní vel.
- Nultý zákon termodynamiky
 - Stav soustavy závisí na jediném vnitřním parametru, vnitřní energii
 - Místo vnitřní energie (extenzivní vel.) lze použít teploty (intenzivní vel.)
 - Asociativita teploty
tj. jestli $T_1 = T_2$ a $T_2 = T_3$, pak musí $T_1 = T_3$

- Intenzivní vel.
 - nezávisí na n
 - tlak p
 - teplota T
 - mol. zlomek x
- Extenzivní vel.
 - závisí na n
 - objem V
 - Vnitřní energie U

Teplota

$$\Delta H_{\text{dil}} = +3.87 \text{ kJ/mol}$$

- topné mizdo

- Led

- Led+NaCl

- Led+CaCl₂

- Suchý led (CO₂)

- Suchý led+aceton

- Tekutý dusík

- Tekuté helium

~200°C

0°C

-20°C

-55°C

-79°C

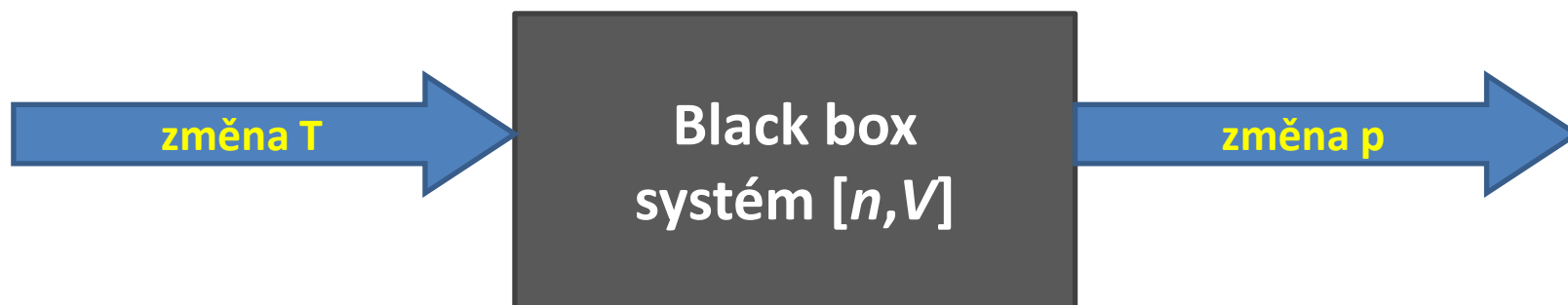
-86°C

-196°C

-269°C



Termodynamický stav a stavová rovnice



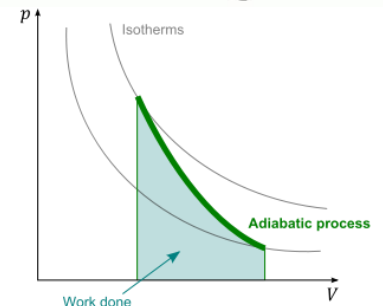
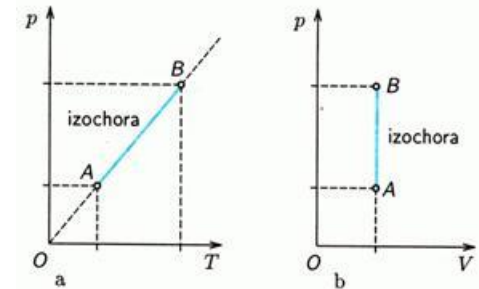
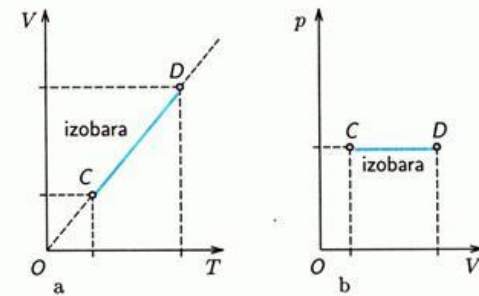
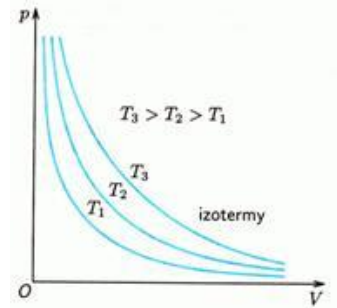
- Stavová rovnice
 - Ideální plyn (bez interakcí a vnitřního objemu)
 - Boyleův zákon $pV = konst.$
 - Gay-Lussacův zákon $\frac{V}{T} = konst.$
 - Charlesův zákon $\frac{p}{T} = konst.$

$$pV = nRT$$

Termodynamický děj

- Vratný (reverzibilní)
- Nevratný (ireverzibilní)

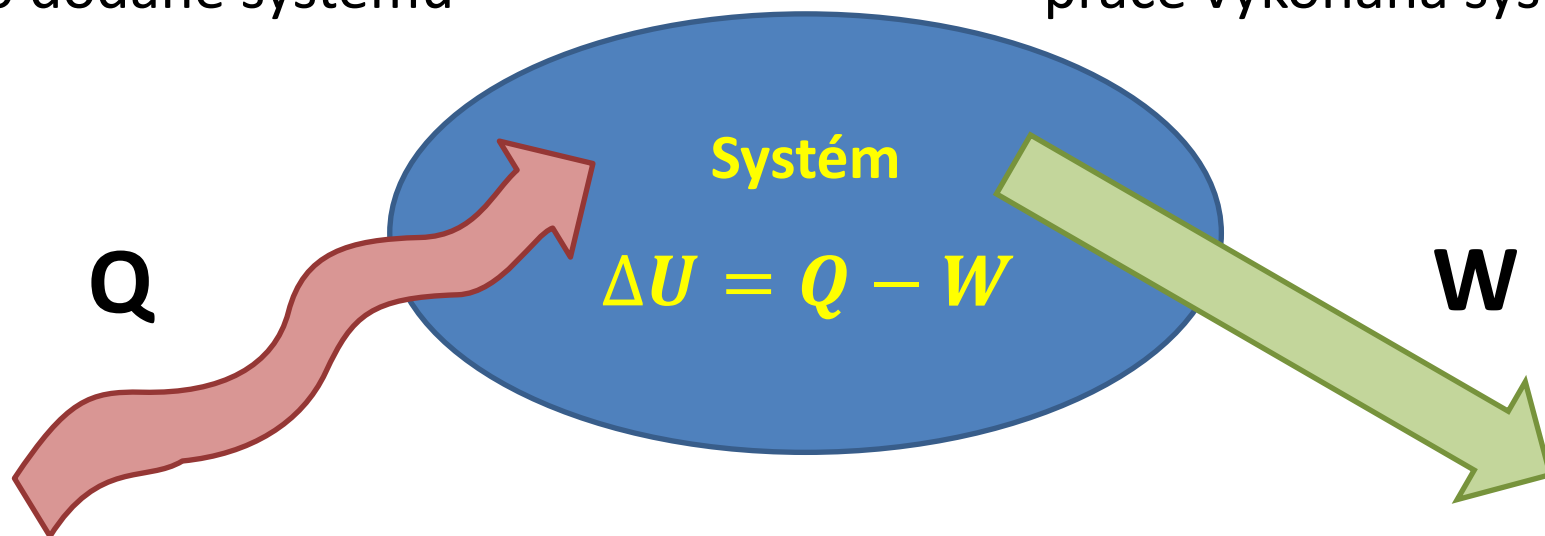
- izotermický $T = \text{konst.}$ $pV = \text{konst.}$
- izobarický $p = \text{konst.}$ $T/V = \text{konst.}$
- izochorický $V = \text{konst.}$ $T/p = \text{konst.}$
- adiabatický $Q = \text{konst.}$ $pV^\kappa = \text{konst.}$



I. zákon termodynamiky

teplo dodané systému

práce vykonaná systémem



$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

$$dU = đQ - đW$$

Claussiova konvence

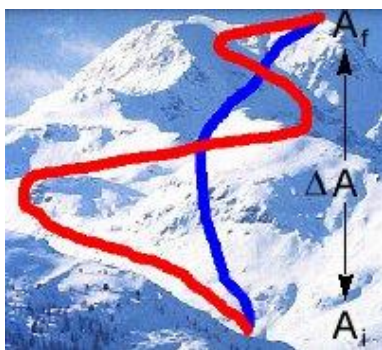
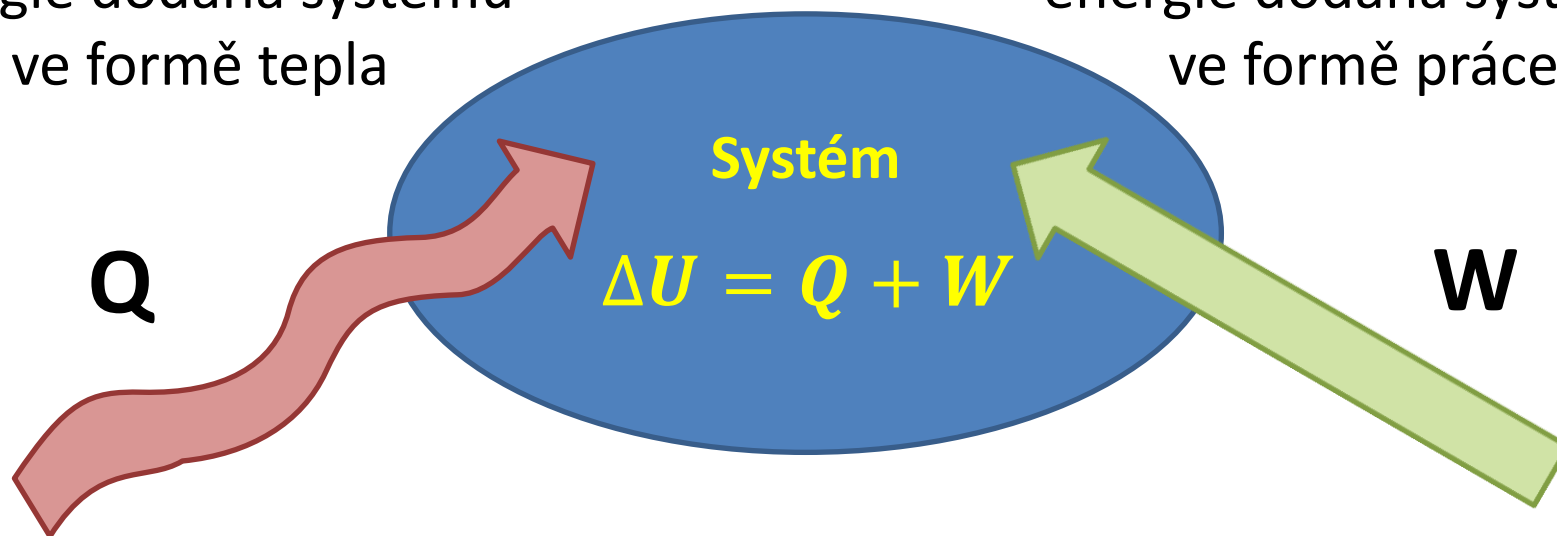
$$dU = đQ - pdV$$

$$đW = +pdV$$

I. zákon termodynamiky

energie dodaná systému
ve formě tepla

energie dodaná systému
ve formě práce



$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

$$dU = đQ + đW$$

IUPAC konvence

$$dU = đQ - pdV$$

$$đW = -pdV$$

I. zákon termodynamiky

znaménková konvence

Claussiova konvence $dU = đQ - đW$ $đW = +pdV$

$$dU = đQ - pdV$$

IUPAC konvence $dU = đQ + đW$ $đW = -pdV$

$$dU = đQ - pdV$$

práce

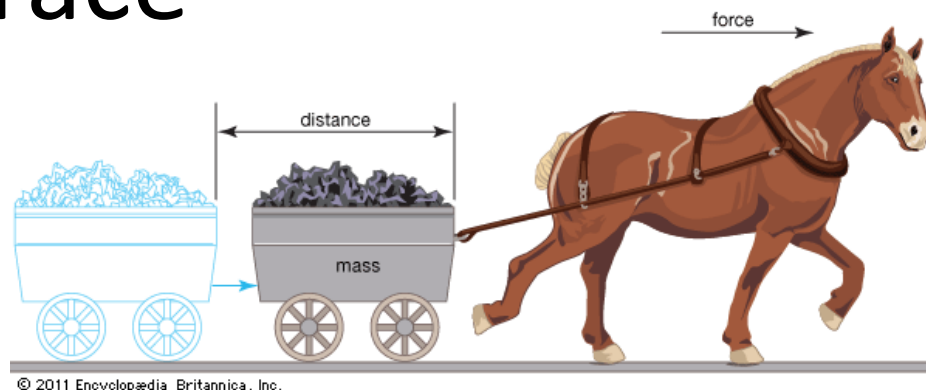
mechanická

$$\vec{F} = \textit{konst.}$$

$$W = -\vec{F} \cdot \vec{s}$$

$$dW = -\vec{F} \cdot d\vec{s}$$

$$W = -\int_0^s \vec{F} \cdot d\vec{s}$$



© 2011 Encyclopædia Britannica, Inc.

povrchová

$$dW = -\sigma dS$$

$$W = -\int_0^S \sigma dS$$

- smáčivost
- kapilarita
- **utajený var**

Povrchové napětí



objemová

$$dW = -pdV$$

$$W = -\int_0^V pdV$$



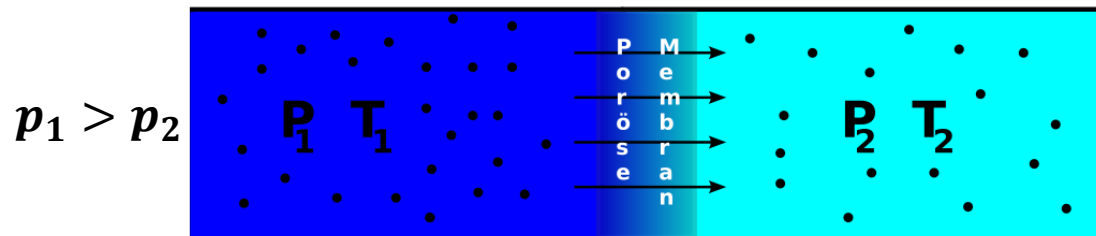
- Přejchod kondenzovaná-plynná fáze
- Změna objemu v plynné fázi
- Reakce v plynné fázi

elektrická

$$dW = -UdQ = -U \frac{dQ}{dt} dt = -UI dt \quad W = -\int_0^t UI dt$$



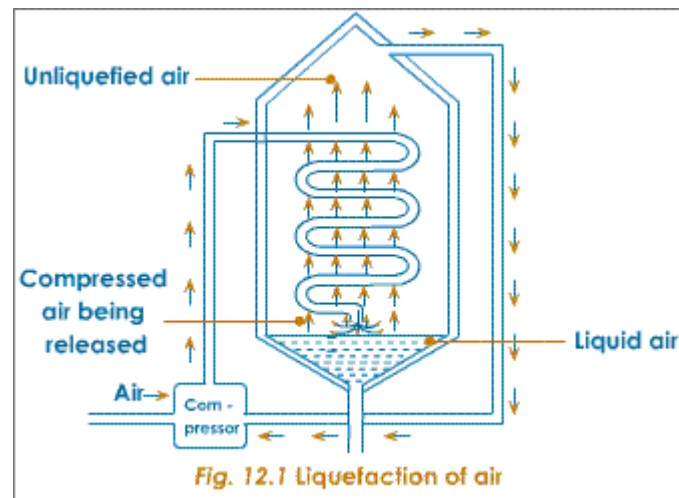
Joule-Thomsonův jev



$$\Delta U = U_2 - U_1 = -p_2 V_{m2} + p_1 V_{m1}$$

enthalpie $H = U + pV$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0$$



$$dU = \delta Q - p dV$$

$$dH = d(U + pV)$$

$$dH = \delta Q + V dp$$

- Adiabatická expanze přes porézní membránu ($dQ=0$)
- Inverzní teplota – pod inv. teplotou se plyn ochlazuje
- Za pokojové teploty se ochlazují všechny plyny kromě H_2 , He a Ne
- Zachovává se celková enthalpie

Tepelná kapacita

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T} \quad [\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$c_m = \frac{C}{m} \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad \text{Měrná tepelná kapacita}$$

$$C = c_m M \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \quad \text{Molární tepelná kapacita}$$

konstantní objem

$$V = \text{konst.}$$

$$dV = 0$$

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + p dV = dU \quad \Rightarrow \quad c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

konstantní tlak

$$p = \text{konst.}$$

$$dp = 0$$

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$n = 1 \text{ mol} \quad pV = RT \quad H = U + RT \quad c_p = c_V + R \quad \text{Mayerova rovnice}$$

Tepelná kapacita – ekvipartiční teorém

- Rovnoměrné rozdělení energie do stupňů volnosti
- Každý stupeň volnosti přispívající kvadraticky k energii přispívá k energii v průměru $\frac{1}{2} k_B T$
- Poloha a natočení molekuly nepřispívá
 - Energie není kvadratickou funkcí polohy a natočení
- Hybnosti a vibrace přispívají $\frac{1}{2} k_B T$

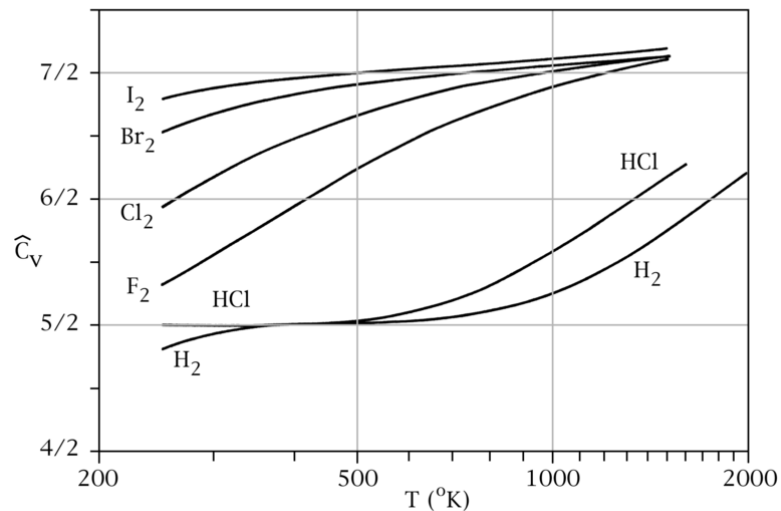
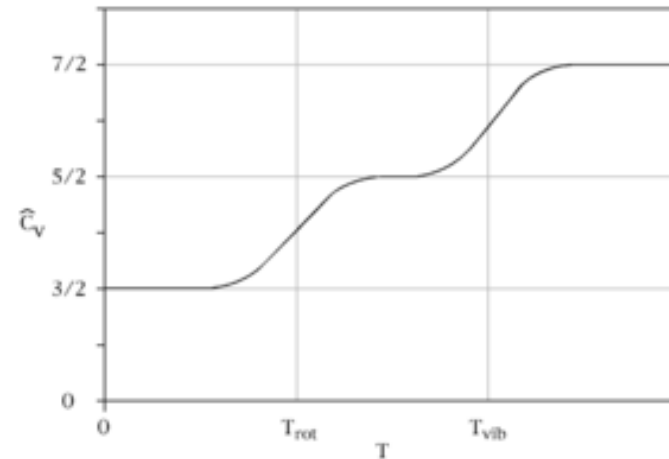
Translační a rotační stupně volnosti přispívají k celkové energii $\frac{1}{2} k_B T$
Vibrační stupně volnosti přispívají členem $k_B T$

Molární vnitřní energie

Atomární plyn	2-atomová molekula	Více-atomová molekula
$U_m = \frac{3}{2} RT$	$U_m = \frac{7}{2} RT$	$U_m = 3NRT$

Tepelná kapacita

	C_v [J/mol·K]
He	12.5
Ne	12.5
Ar	12.5
Kr	12.5
Xe	12.5

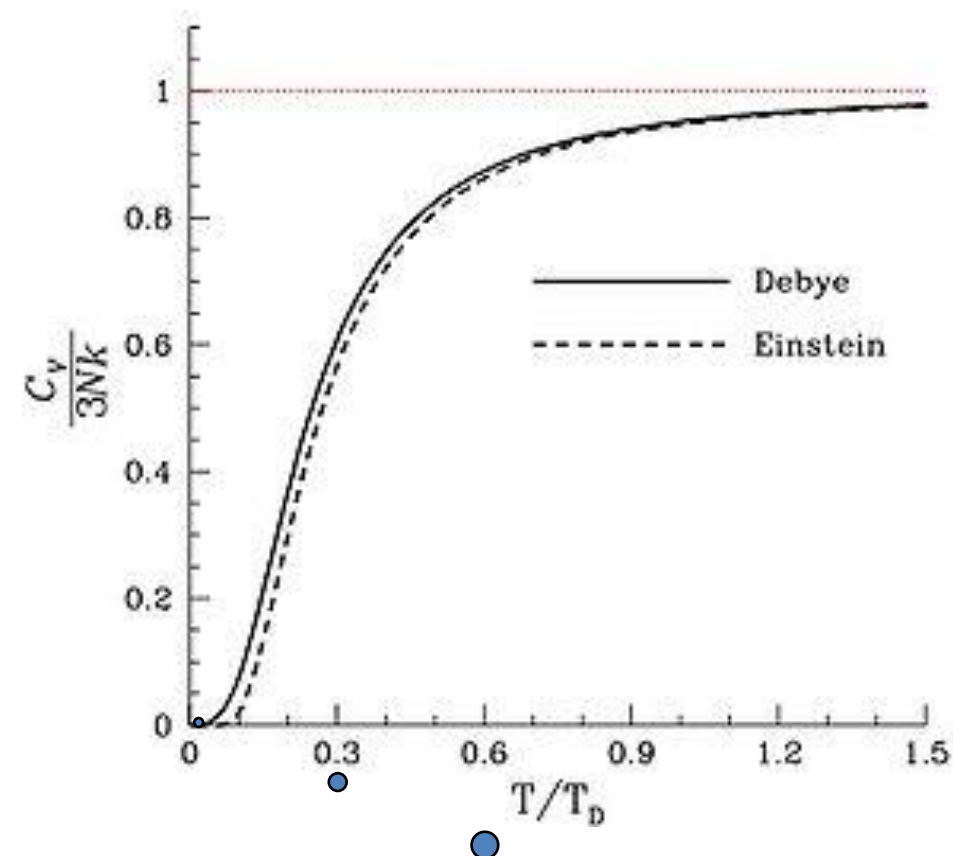


	C_v [J/mol·K]
H ₂	20.18
CO	20.2
N ₂	19.9
Cl ₂	24.1
Br ₂ (g)	28.2

Tepelná kapacita

	C_v [J/mol·K]
Vzduch	20.76
Ar	12.47
Oxid uhličitý	28.46
Pára (100°C)	28.03
Voda (25°C)	74.53
dusík	20.8
Neon	12.47
kyslík	21.0

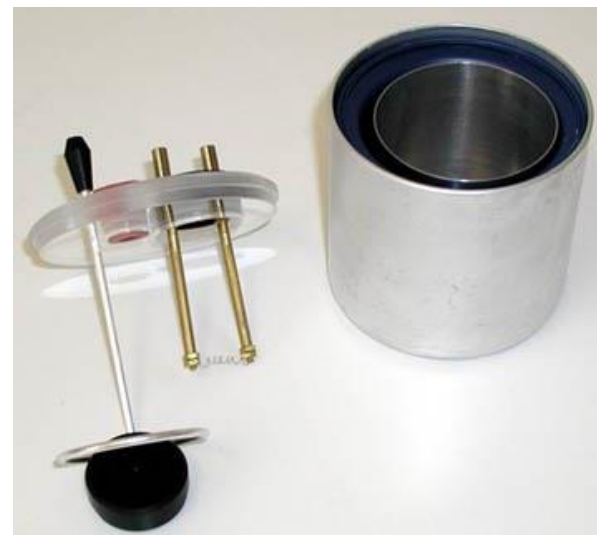
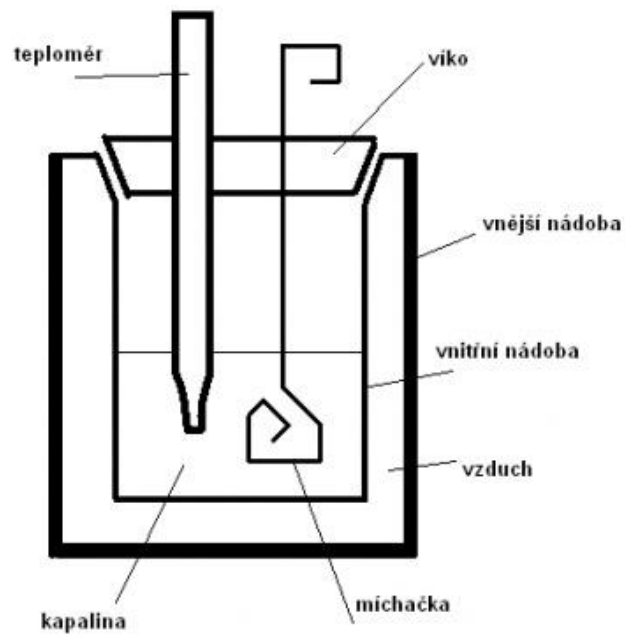
Tepelná kapacita – pevná fáze



- Vysoké teploty
 - ekvipartiční teorém
 - $C_V = 3R$
- Nízké teploty
 - Einsteinova teorie
 - Debyeho teorie



kalorimetrie



$$Q = mc_m(T_2 - T_1)$$

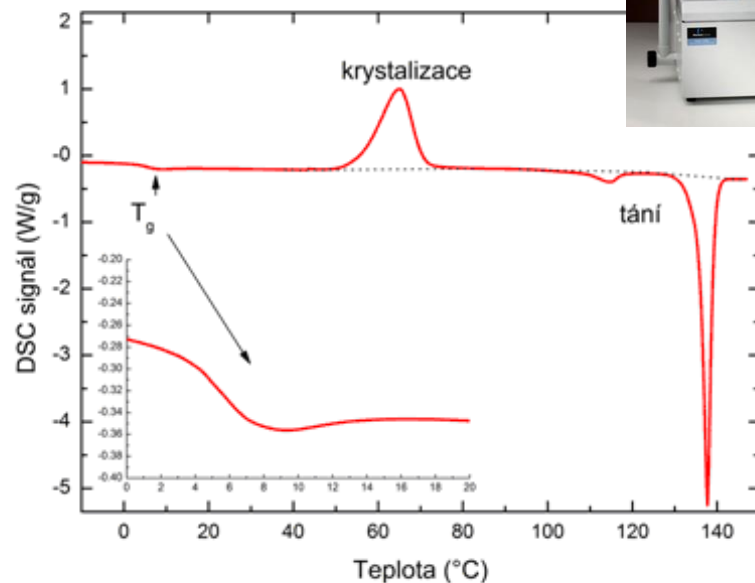
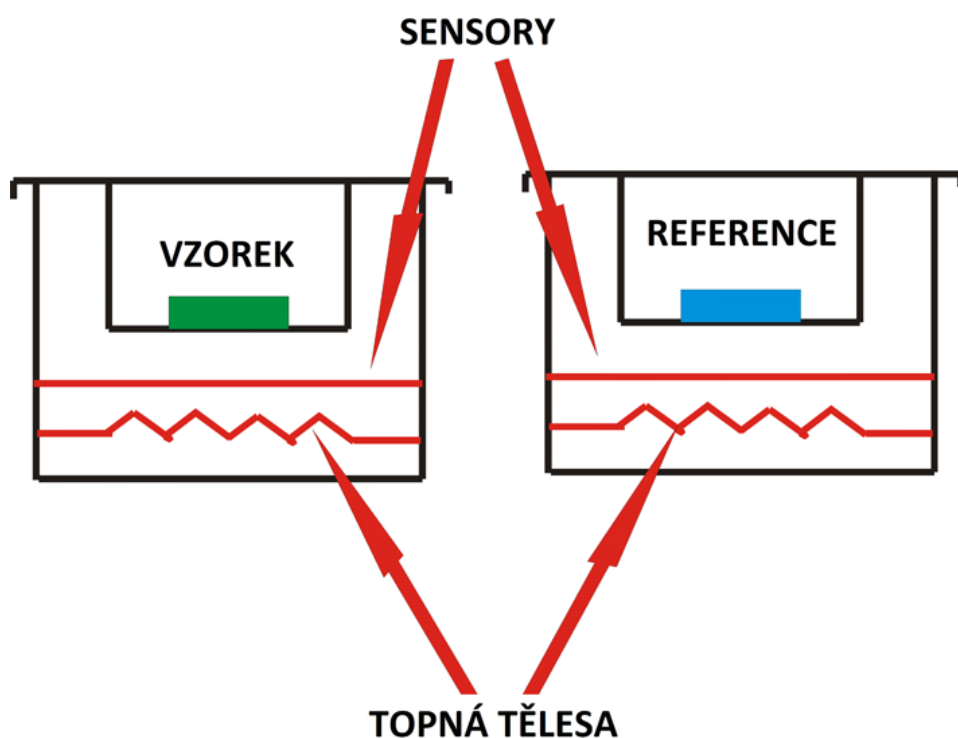
$$m_1 c_{m,1}(T - T_1) = m_2 c_{m,2}(T_2 - T)$$

$$mc_m(T_2 - T_1) = UIt$$



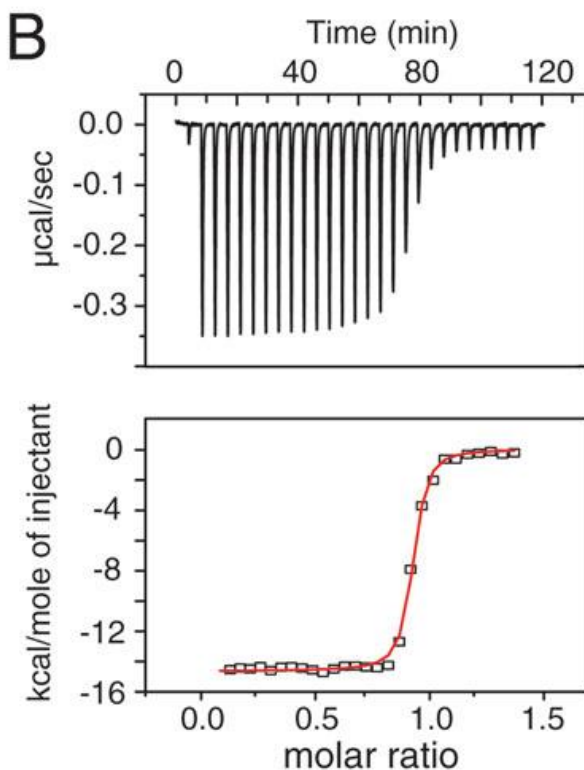
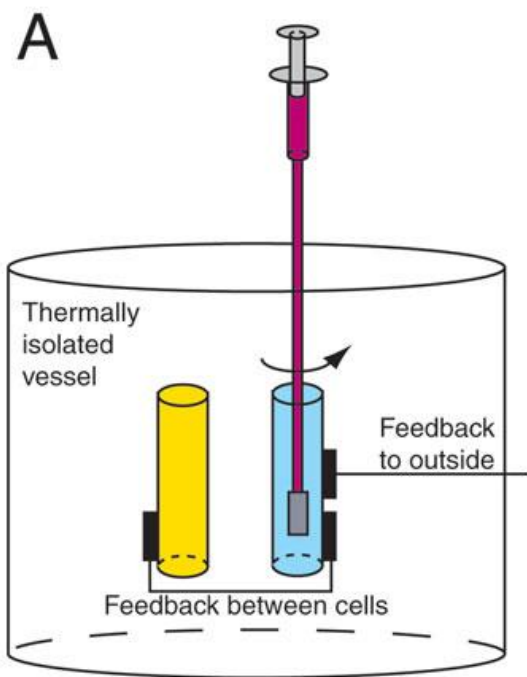
DSC – diferenční skenovací kalorimetrie

- Teplotní program – zahřívání, chlazení
- Měření oproti referenci - kompenzace rozdílu teplot
- Fázové změny, tání, krystalizace, skelný přechod, etc.

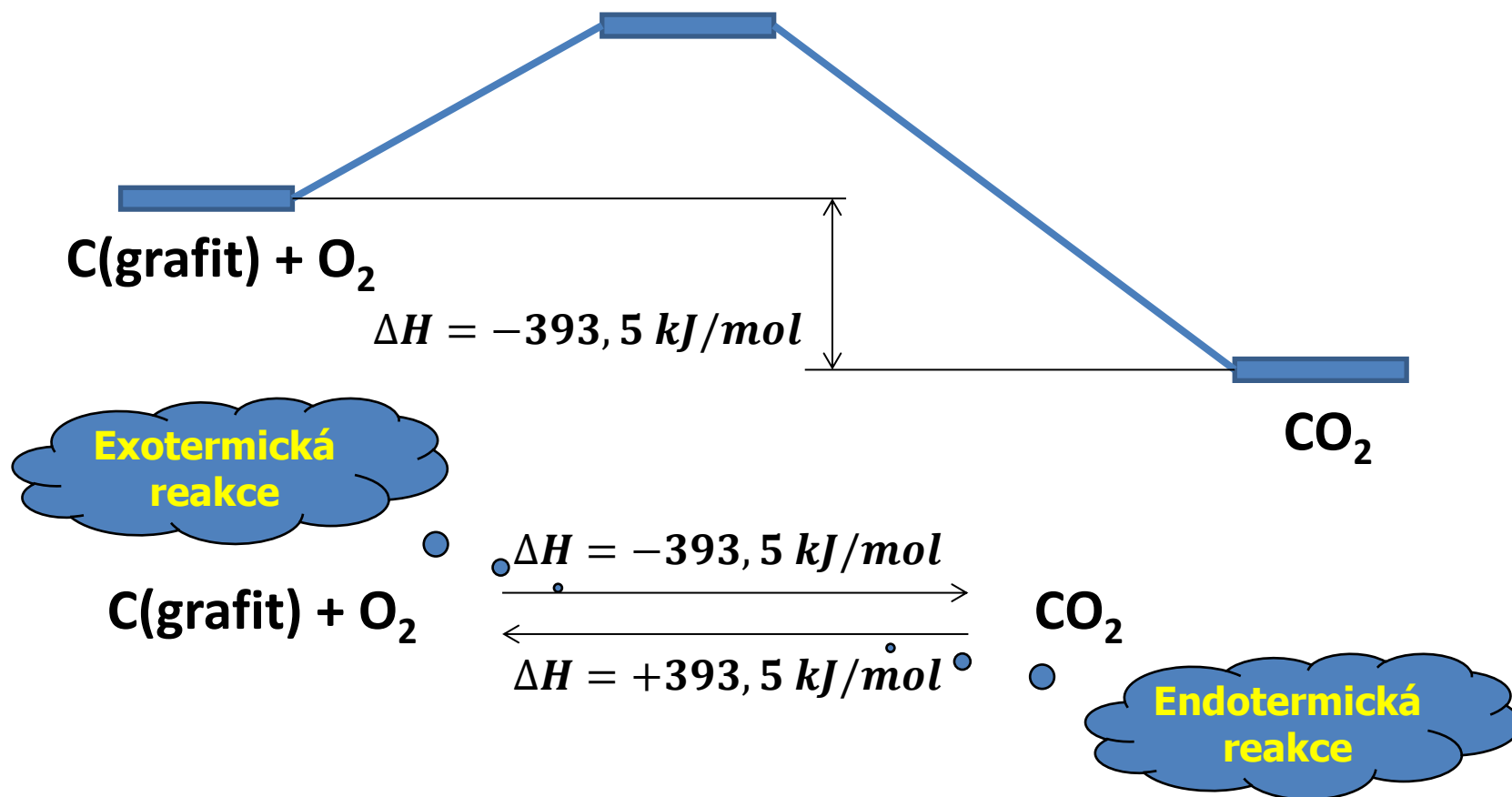


ICT – izotermální kalorimetrická titrace

- Titrace daného alikvótního podílu ligandu
- Měření oproti referenci - kompenzace rozdílů teplot
- Síla vazby ligand-protein (K , ΔH , ΔS , ΔG)



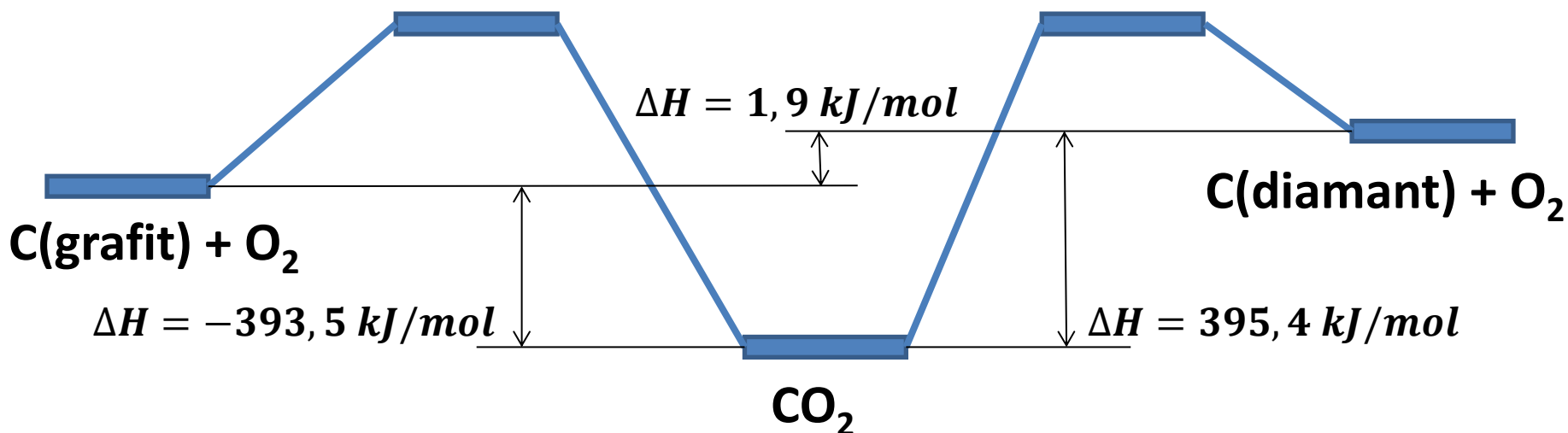
termochemie



I. Termochemický zákon (Lavoisierův-Laplaceův)

Tepelné zabarvení dopředné a zpětné reakce se liší pouze znaménkem

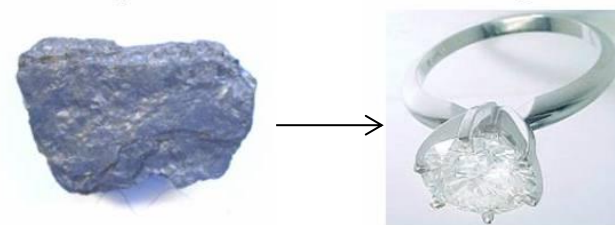
termochemie



CO_2

CO_2

$\text{C}(\text{diamant})$



II. Termochemický zákon (Hessův)

Reakční teplo závisí pouze na počátečním a koncovém stavu, nikoli na mezistupních reakce

termochemie

- Slučovací enthalpie $\Delta_{sluč}H$
 - Reakční teplo slučování z prvků v jejich standardním stavu (C, Si, ale H₂, Cl₂ etc.)

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{prod} \nu_i \Delta_{sluč} H_i^\ominus - \sum_{reakt} \nu_i \Delta_{sluč} H_i^\ominus$$

- Spalná enthalpie ΔH_{sp}
 - Reakční teplo při hoření

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{reakt} \nu_i \Delta_{sp} H_i^\ominus - \sum_{prod} \nu_i \Delta_{sp} H_i^\ominus$$

- Reakční teplo $\Delta_r H$ teplo z $\Delta_{sp} H$ a $\Delta_{sluč} H$ – Hessův z.
- Závislost reakčního tepla na teplotě (Kirchhoffův zákon)

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

Standardní stavy

- Standardní tlak $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$
- Standardní teplota – není definována, ale používá se $T = 298.15 \text{ K}$ popř. $T = 273.15 \text{ K}$
- Standardní stav látky
 - Termodynamicky nejstabilnější forma (alotrop) prvku (např. grafit u uhlíku)
 - plyn – plyn za stand. tlaku a ideálního chování
 - kapalina/pevná látka – za stand. tlaku
 - roztok – jednotková molalita/látková koncentrace a chování jako při nekonečném zředění

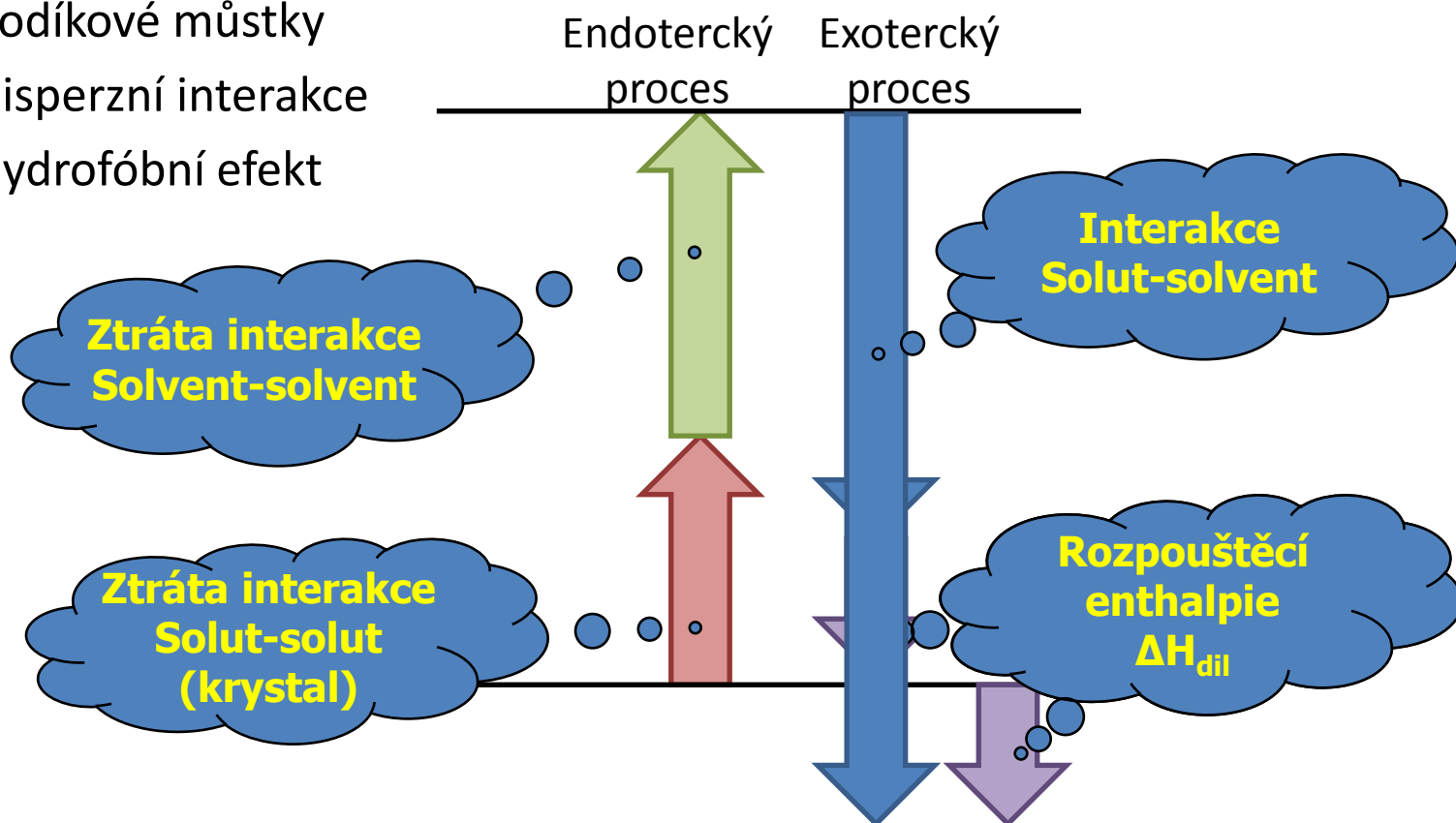
termochemie

- Slučovací a spalné enthalpie $\Delta_{sluč}H$ a $\Delta_{sp}H$

	$\Delta_{sluč}H$ [kJ/mol]	$\Delta_{sp}H$ [kJ/kg]
Vodík	0.0	141 900
Metan	-74.9	55 530
Ethan	-83.7	51 900
Propan	-104.6	50 350
Butan	-125.5	49 510
Oxid uhličitý	-393.509	0.0

termochemie

- Rozpouštěcí enthalpie $\Delta_{dil}H$
 - Změna enthalpie asociovaná s rozpuštěním solutu v solventu
 - Rozpouštění – nevazebné interakce
 - Vodíkové můstky
 - Disperzní interakce
 - Hydrofóbní efekt



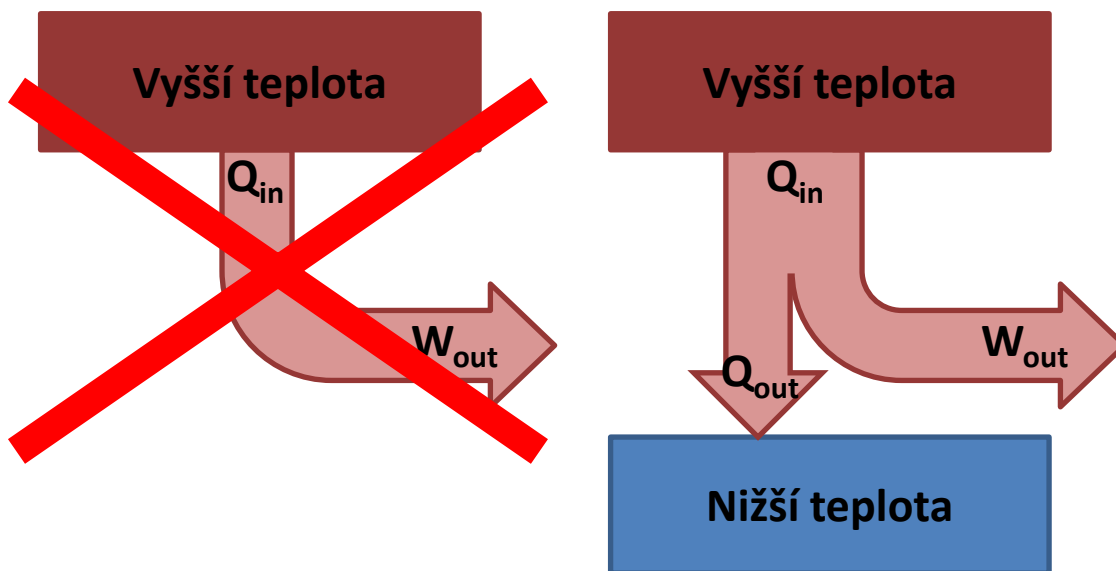
termochemie

- Rozpouštěcí enthalpie $\Delta_{dil}H$ ve vodě za 25°C

	$\Delta_{dil}H$ [kJ/mol]
Kyselina chlorovodíková	-74.84
Dusičnan amonný	+25.69
Amoniak	-30.50
Hydroxid draselný	-57.61
Hydroxid cesný	-71.55
Chlorid sodný	+3.87
Chlornan draselný	+41.38
Kyselina octová	-1.51
Hydroxid sodný	-44.51

II. zákon termodynamiky

- **Clausiusova formulace:** teplo přechází z teplejšího na chladnější těleso
- **Thomsonova, Plankova, (Oswaldova) formulace:** nelze kompletně a periodicky převádět teplo na práci bez změn v okolí



entropie

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$U = U(S, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

III. zákon termodynamiky

- Nernstův teorém

- Při teplotě absolutní nuly ($T=0\text{K}$) je entropie čisté pevné látky (ideální krystal) rovna nule $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$
- Při teplotě absolutní nuly ($T=0\text{K}$) se změna entropie čisté pevné látky (ideální krystal) blíží nule $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S(T) = 0$

- Definice absolutních hodnot termodynamických veličin

- Reziduální entropie

- Amorfní materiály, krystalografické polymorfie
- Např. orientace molekul v krystalu CO

Termodynamické potenciály

Vnitřní energie	Enthalpie	Helmholtzova energie	Gibbsova energie
U	$H = U + pV$	$F = U - TS$	$G = H - TS$
$dU = TdS - pdV$	$dH = TdS + Vdp$	$dF = -SdT - pdV$	$dG = -SdT + Vdp$
$U = U(S, V)$	$H = H(S, p)$	$F = F(T, V)$	$G = G(T, p)$
adiabaticko- izochorický děj	adiabaticko- izobarický děj	izotermicko- izochorický děj	izotermicko- izobarický děj

$$\dots + d\omega_{neobj.} \quad \text{neobjemová práce, např.} \quad \dots + \sigma dS + \sum_i \mu_i dn_i$$

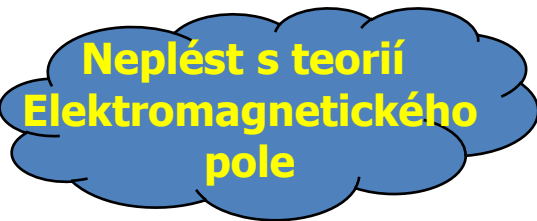
Termodynamické potenciály

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - pdV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp = TdS + Vdp$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp = -SdT + Vdp$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = -SdT - pdV$$



• • • Maxwellovy rovnice

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

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = TdS - pdV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp = TdS + Vdp$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp = -SdT + Vdp$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = -SdT - pdV$$

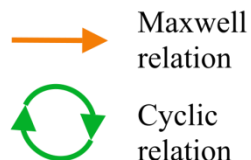
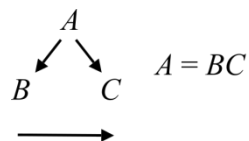
$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Maxwellovy rovnice

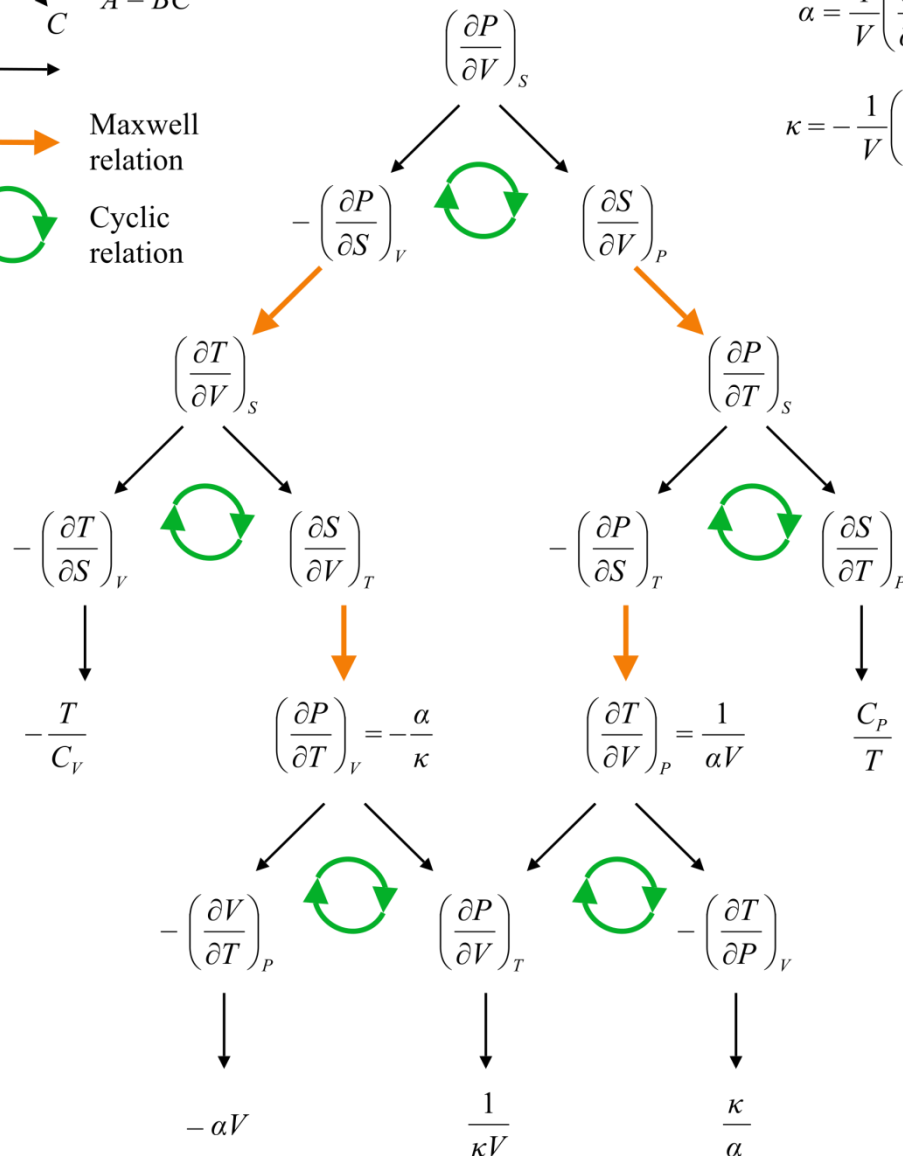


$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

koefficient tepelné roztažnosti

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

tepelná kompresibilita



Maxwellovy rovnice

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

Cyklické relace

$$-\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$$

Chemický potenciál

Chemická práce

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

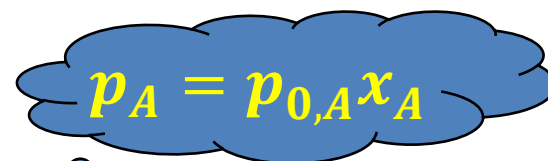
$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Chemická „síla“

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}$$

Chemický potenciál

- Molární Gibbsova energie (izotermicko-izobarické podmínky)
 $G_m = \mu \quad G = n\mu \quad G = \sum_i n_i \mu_i$
- Molární Helmholtzova energie (izotermicko-izochorické podmínky)
 $F_m = \mu \quad F = n\mu \quad F = \sum_i n_i \mu_i$
- Molární enthalpie (adiabaticko-izobarické podmínky)
 $H_m = \mu \quad H = n\mu \quad H = \sum_i n_i \mu_i$
- Molární vnitřní energie (adiabaticko-izochorické podmínky)
 $U_m = \mu \quad U = n\mu \quad U = \sum_i n_i \mu_i$



$$p_A = p_{0,A} x_A$$

Závislost na tlaku

Raultův zákon

Závislost na aktivitě

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

Chemická aktivita

- Efektivní koncentrace $a_i = e^{\frac{\mu - \mu_i^\ominus}{RT}}$
 - látky ve směsích (roztocích) spolu interagují
 - v rovnováze a kinetice nehraje roli pouze množství látky, ale i její okolí – neideální chování roztoků
- Aktivitní koeficient

$$a_i = \gamma_{x,i} x_i = \gamma_{c,i} \frac{c_i}{c_i^\ominus} = \gamma_{c_m,i} \frac{c_{m,i}}{c_{m,i}^\ominus}$$

molární zlomek

molární koncentrace

molalita

- Plyny – fugacita (efektivní tlak) $a_i = \frac{f_i}{p^\ominus}$