



Univerzita Palackého
v Olomouci

Úvod do obecné a fyzikální chemie KFC/UOFCH

8. Energie molekul

Karel Berka

karel.berka@upol.cz

Osnova kurzu

- Úvod – půjdeme „odspodu“
- Stavba
 - Elementární částice
 - Atomy
 - Molekuly
 - Makromolekuly
- Pohyby molekul
- Interakce
 - V rámci molekul
 - Mezi molekulami
 - Se světlem

Shrnutí z minula

- V molu je hodně molekul – chovají se statisticky
- Soustava + okolí
 - Izolovaná
 - Uzavřená
 - Otevřená
 - Adiabatická
- Skupenství
 - Plynné, kapalné, pevné, plasma, BE kondenzát
 - Fázové diagramy (pT) pro vodu
- Termodynamika
 - 0. věta = definice teploty

Zákony termodynamiky

- **0. zákon TMD (teplota)**

if $T_1 = T_2 \Leftrightarrow T_2 = T_3 \Rightarrow T_1 = T_3$

- **1. zákon TMD (zákon zachování energie)**

Pokles interní energie uzavřeného systému je roven množství energie odevzdané do okolí teplem a nebo prací kterou systém koná na svém okolí

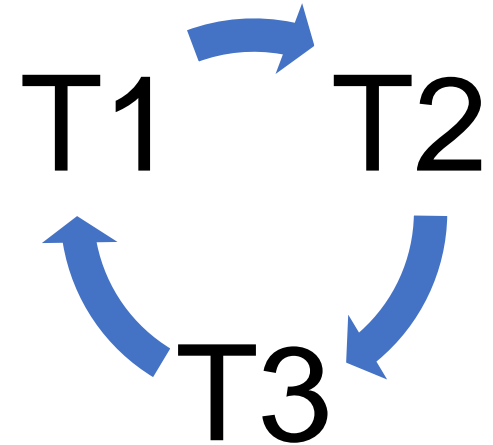
$$\Delta U = q + w$$

- **2. zákon TMD (entropie)**

celková entropie izolovaného systému se zvyšuje v čase, dokud nedosáhne své maximální hodnoty

- **3. zákon TMD (absolutní nula 0 K)**

je nemožné dosáhnout absolutní nuly libovolným konečným počtem procesů



I. Věta Termodynamiky – Vnitřní energie

I. věta termodynamiky

1. Probíhá-li v izolovaném systému jakýkoliv děj, je celková energie systému konstantní.
2. Probíhá-li v uzavřeném systému děj spojený s výměnou energie mezi systémem a okolím, pak změna energie systému je až na znaménko stejná jako změna energie okolí.
3. Nelze sestavit perpetuum mobile I. druhu, tedy stroj, který by konal práci bez dodávání energie z okolí.

$$\Delta U = Q + W$$

práce W a teplo Q **nejsou** stavové fce

Konvence

$W, Q > 0$ - systém práci či teplo **přijal**

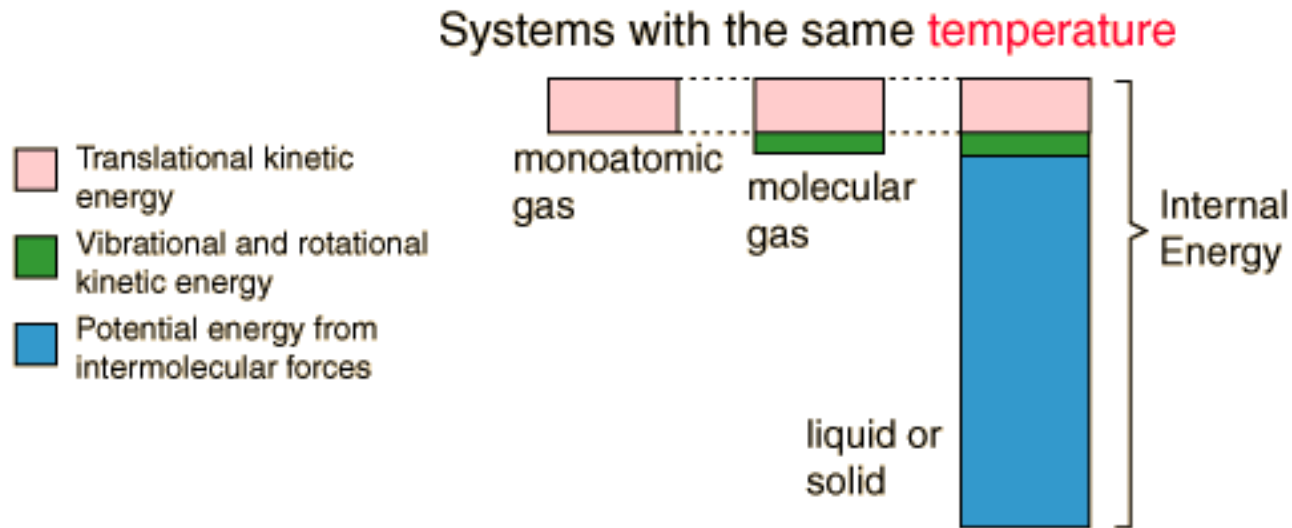
$W, Q < 0$ - systém práci **vykonal**, teplo **odevzdal** do okolí

Vnitřní energie

Vnitřní energie systému U (stavová fce)

$$U = \sum E_k + E_p$$

pro částice obsažené v systému, ne pro pohyb celého systému



Která látka je lepší chladicí médium?

- Vzduch
- Vodní pára
- Voda
- Amoniak
- Glykol (ethan-1,2-diol)

+ a za jakých podmínek?

+ jaké mají rizika?

Práce

Celková práce

$$W = W_{\text{obj}} + W^*$$

W_{obj} práce objemová, W^* práce neobjemová

$$dW_{\text{obj}} = -p_{\text{ex}} dV$$

p_{ex} externí tlak, mínus plyne z konvence

- při expanzi ($dV > 0$) plyn práci koná ($dW < 0$)

reverzibilní děj ($p_{\text{ex}} \equiv p_{\text{systém}} \equiv p$) $W = -nRT \ln(V_2/V_1)$ - více

ireverzibilní děj $W = -p_{\text{ex}} (V_2 - V_1)$ - méně

Výpočet objemové práce

- vratná vs nevratná práce (diferenciální tvar)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad dW = -p dV$$

- práce proti konst. vnějšímu tlaku

$$W = -p_{VN}(V_2 - V_1)$$

- izobarický vratný děj

$$p_{VN} = p = \text{konst.}$$
$$W = -p(V_2 - V_1)$$

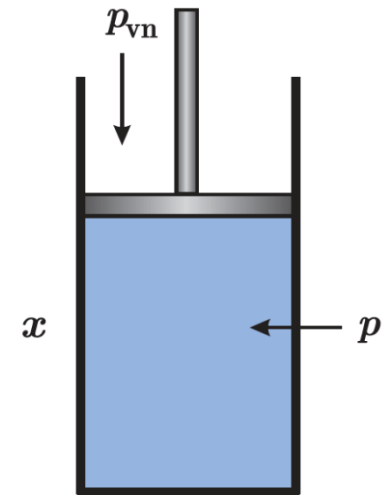
- izochorický děj

$$W = 0$$

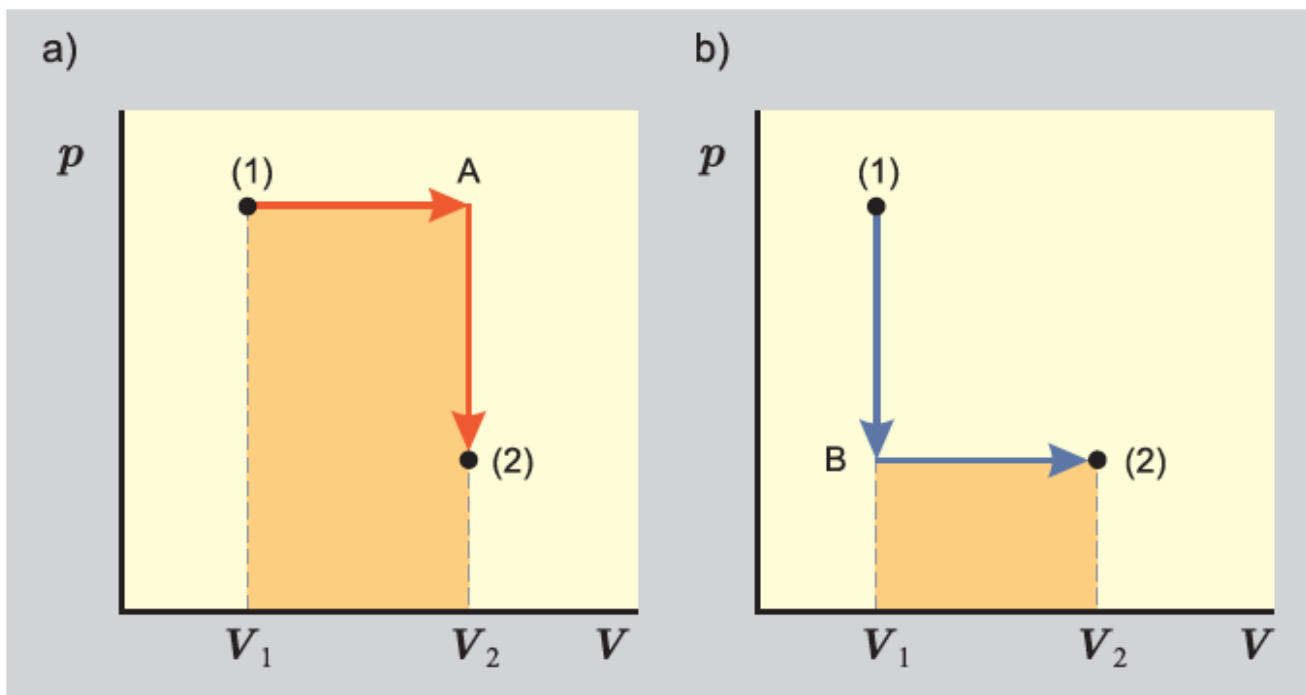
- izotermický vratný děj

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

+



závislost práce na cestě



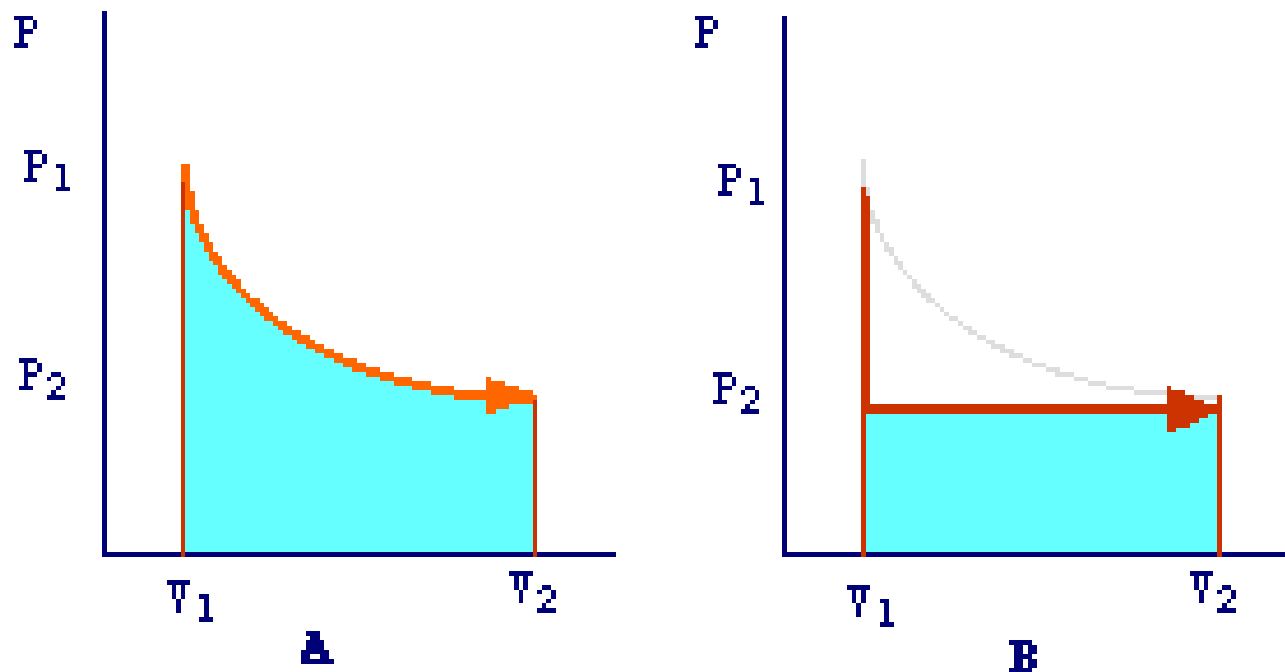
Obr. 3.2: Závislost objemové práce na cestě

a) $W = -p_1(V_2 - V_1) + 0$

b) $W = 0 - p_2(V_2 - V_1)$

- velikost práce závisí jak na počátečním a koncovém stavu, tak na cestě oba stavy spojující

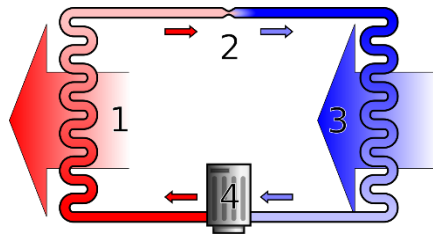
vrátná vs nevrátná expanze



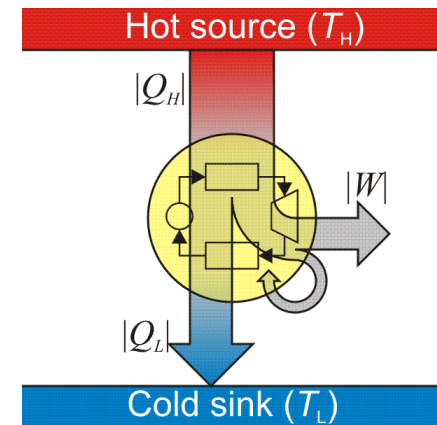
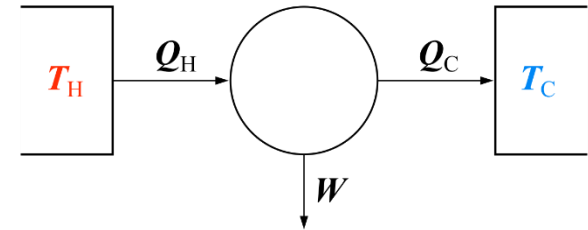
- pozn. geometrický význam určitého integrálu – plocha

Teplo

- Přenos energie, kdy NEdochází k
 - Práci
 - Přenosu hmoty
- jen při existenci teplotního rozdílu mezi systémem a okolím
- stejně jako W , závisí i na cestě spojující počáteční a konečný stav



Tepelná pumpa



Tepelný stroj

Enthalpie

stavová funkce

$$H = U + pV$$

Proč ji zavádíme?

při $V = \text{konst}$ je $dW_{\text{obj}} = -p_{\text{ex}} dV = 0 \Rightarrow \mathbf{dU = dQ}$

Při $p = \text{konst}$ je ale $dW \neq 0$ a U není určeno jen teplem \Rightarrow není stavové

Enthalpie

$p = \text{konst}$ je $dH = dU + dpV + pdV = dQ + dW + dpV + pdV$
 $dH = dQ - pdV + Vdp + pdV$

$$\mathbf{dH = dQ}$$

Teplo je (při konstantním tlaku) zavedeno coby stavová funkce

Termochemie

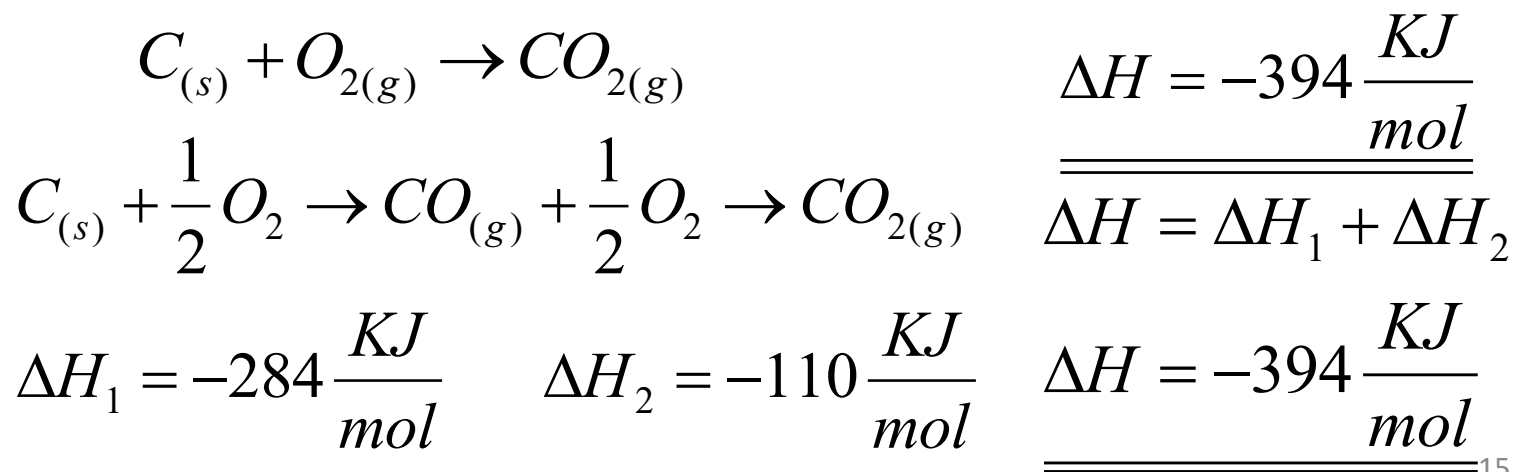
Tepelné efekty při chemických reakcích a dějích

Laplace

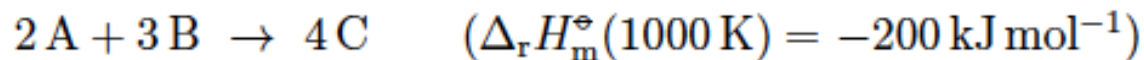
$$\Delta H_{r \rightarrow} = - \Delta H_{r \leftarrow}$$

Hess

$$\Delta_r H = \Sigma \Delta_r H_{\text{podreakcí}}$$



- **Standardní reakční enthalpie** $\Delta_r H_m^\ominus$
 - ~ standardní reakční teplo ~ izobarické reakční teplo ~ reakční teplo ~ tepelné zabarvení reakce
 - Izobarický děj $\Delta H = Q$
 - je reakční teplo chemické reakce, která probíhá za dané konst. teploty a za standardního tlaku 101.325 kPa (nověji: 100 kPa)
 - reaktanty i produkty jsou ve svých standardních stavech
 - pro danou reakci je funkcí pouze teploty
 - $\Delta_r H_m^\ominus < 0$: **exotermická** - teplo se uvolňuje
 - $\Delta_r H_m^\ominus > 0$: **endotermická** - teplo se spotřebuje



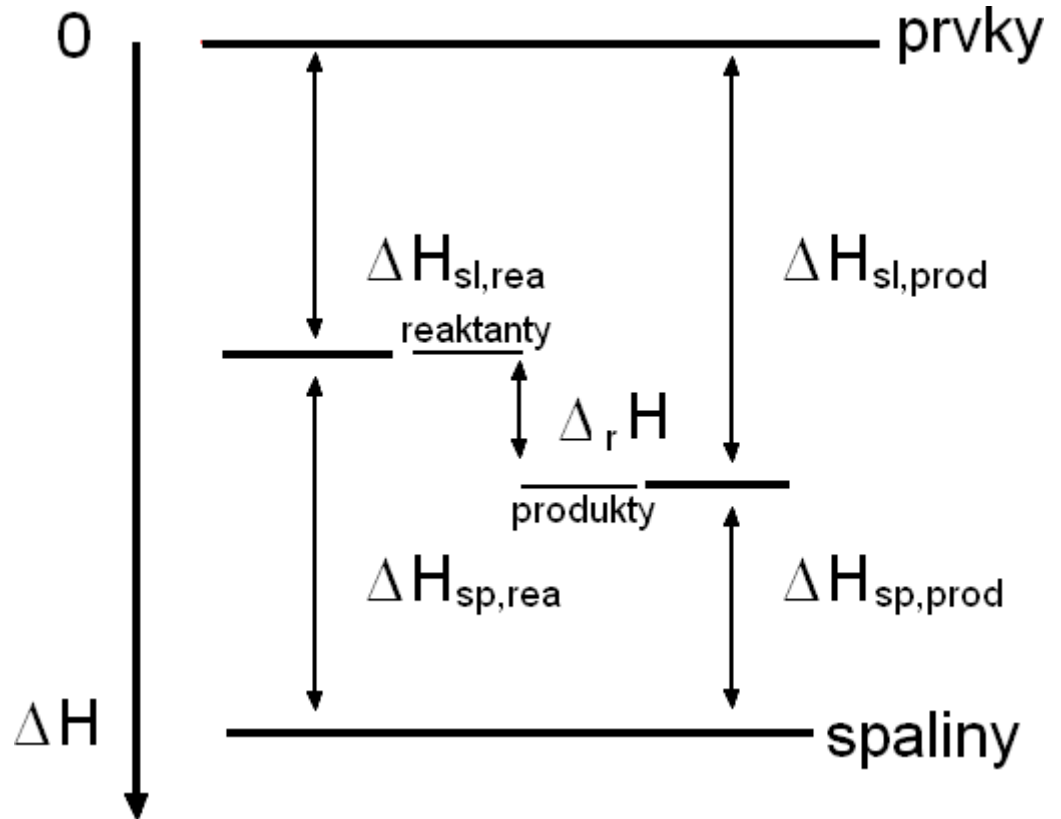
Teplo slučovací a spalné

slučovací (formation)

$$\Delta H_{sl} (\Delta H_f)$$

spalné (combustion)

$$\Delta H_{sp} (\Delta H_c)$$



$$\Delta_r H = \Delta H_{sl,prod} - \Delta H_{sl,rea} = - \Delta H_{sp,prod} - (- \Delta H_{sp,rea})$$

Tepelná kapacita

$$c = \frac{dQ}{dT} [\text{JK}^{-1}]$$

- c - veličina extenzivní, intenzivní:
 - specifická (měrná) tepelná kapacita c_{sp} [$\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$]
 - molární tepelná kapacita c_m [$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$].
- Q a c závisí na způsobu provedení děje:

$$c_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad c_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

- Pro ideální plyn: $R = c_{p,m} - c_{V,m}$

Kirchhoffův zákon

- Závislost reakčního tepla na změně teploty $\Delta_r H$ do této chvíle bylo při $T = \text{konst}$ (298 K)

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \Delta_r C_p(T_2 - T_1)$$

Závislost reakčního tepla na teplotě (**Kirchhoffův zákon**):

$$\Delta_r H^\phi(T_2) = \Delta_r H^\phi(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$

Symbolem Δc_p je označen rozdíl molárních tepelných kapacit produktů a reaktantů

$$\Delta c_p = \sum_{prod} (c_p)_{prod} - \sum_{reakt} (c_p)_{reakt}$$

Experimentální zjištění změny enthalpie

Kalorimetrie

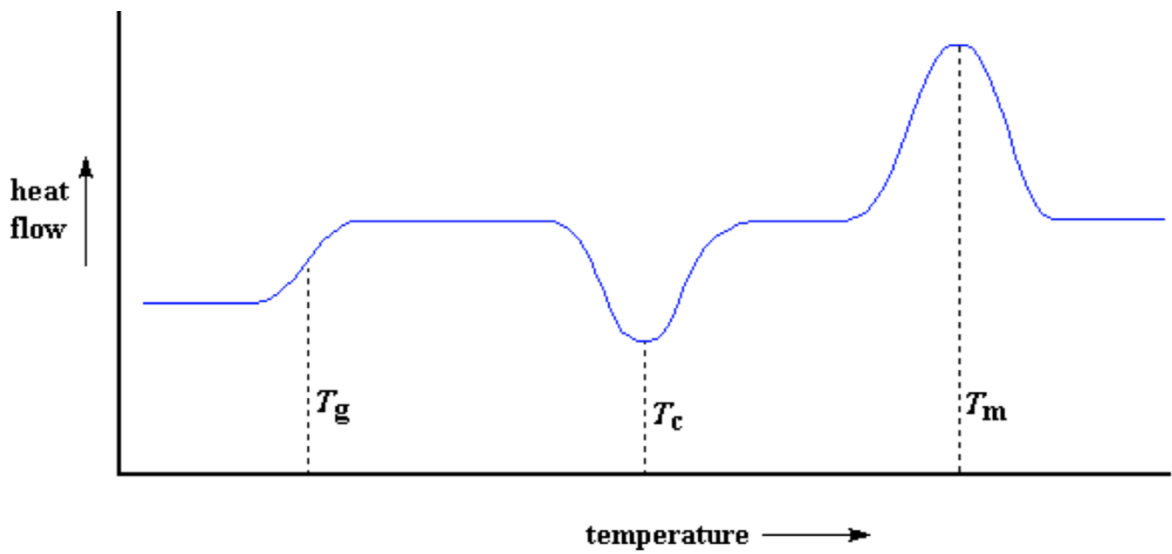
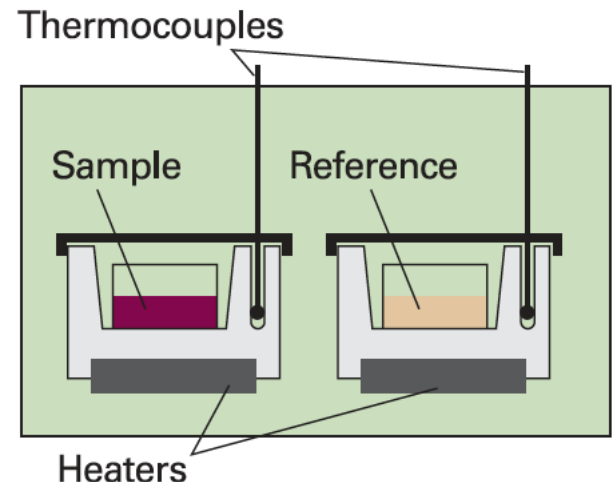
- experimentální část termochemie, zabývá se stanovením reakčních tepel
- **kalorimetr**: nádoba se studovaným systémem, měřené teplo se projeví ve změně některé měřitelné veličiny doprovázející děj (např. T , V)
- **izotermické kalorimetry** – konst. T (protože reakční tepla jsou závislé na T)
- **izobarické kalorimetry** – monitorujeme teplotní změny doprovázející fyz. a chem. děje probíhající za konst. tlaku
- **adiabatický kalorimetr** – minimální výměna tepla mezi reakční nádobou a okolím
- **adiabatický spalovací kalorimetr** – změna T doprovázející spálení známého množství látky za přívodu kyslíku
- **diferenční skenovací kalorimetr**



Experimentální zjištění změny enthalpie

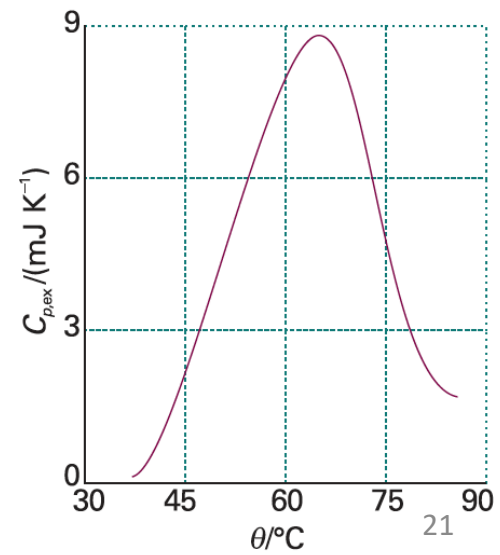
Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

- konstantní rychlost ohřívání dvou nádob
- jedna referenční, druhá obsahuje vzorek
- měříme rozdíl v tepelných tocích do jednotlivých nádob
- vynášíme proti teplotě



termogram
záznam DSC-kalorimetru

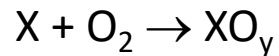
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,ex} dT$$



Adiabatická teplota plamene

- Maximální teplota při spalování

- Adiabatický = žádné tepelné ztráty
- Reakce ohřívá produkty



$$C_p = \Delta_r H / \Delta T$$

$$\Delta T = \Delta_r H / \sum C_{p, \text{prod}}$$



1 – 700 °C

2 – 1000 °C

3 – 1200 °C

4 – 1400 °C

Palivo	Zdroj	T_{ad} [°C]
	O ₂	
C ₂ H ₂	O ₂	3480
	Vzduch	2500
C ₂ H ₆	vzduch	1955
H ₂	Vzduch	2210
CH ₄	Vzduch	1950
C ₃ H ₈	Vzduch	1980
C ₄ H ₁₀	Vzduch	1970
dřevo	Vzduch	1980

II. Věta termodynamiky - Entropie

2. Věta termodynamická

Thomsonova formulace:

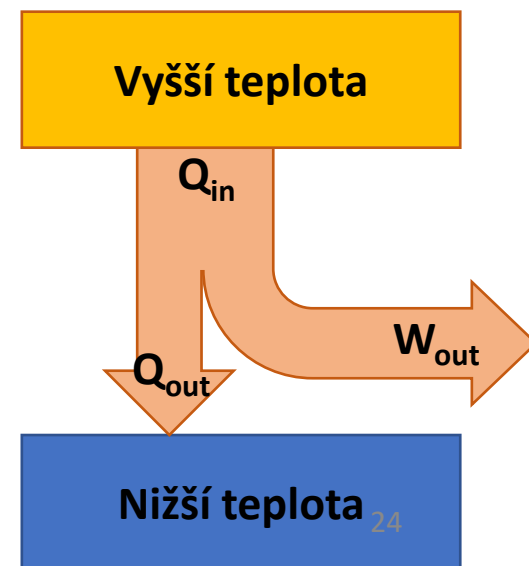
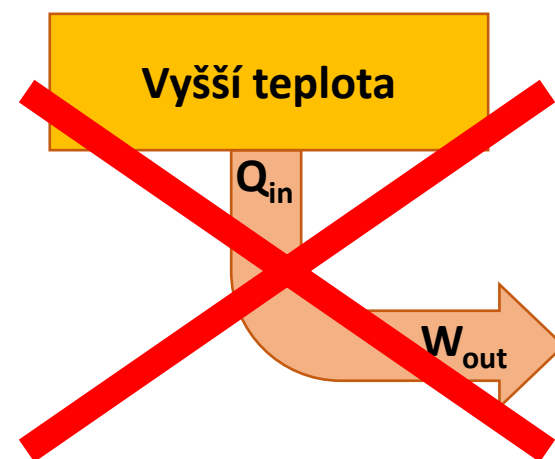
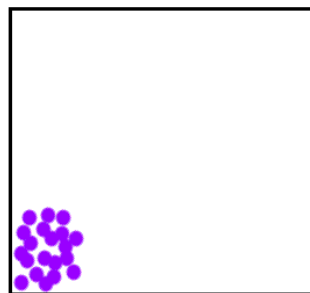
- Nelze sestrojít periodicky pracující stroj, který by konal práci, přičemž by ochlazoval jediné těleso, jehož teplota by byla všude stejná,
- nelze sestrojít perpetuum mobile II. druhu
- nelze beze zbytku přeměňovat cyklicky teplo na práci).

Clausiova formulace:

- Teplo nemůže samovolně přecházet z tělesa studenějšího na těleso teplejší.

Atkins:

- Hmota a energie mají tendenci se rozptylovat



Jinými slovy

- Míra uspořádanosti klesá s časem

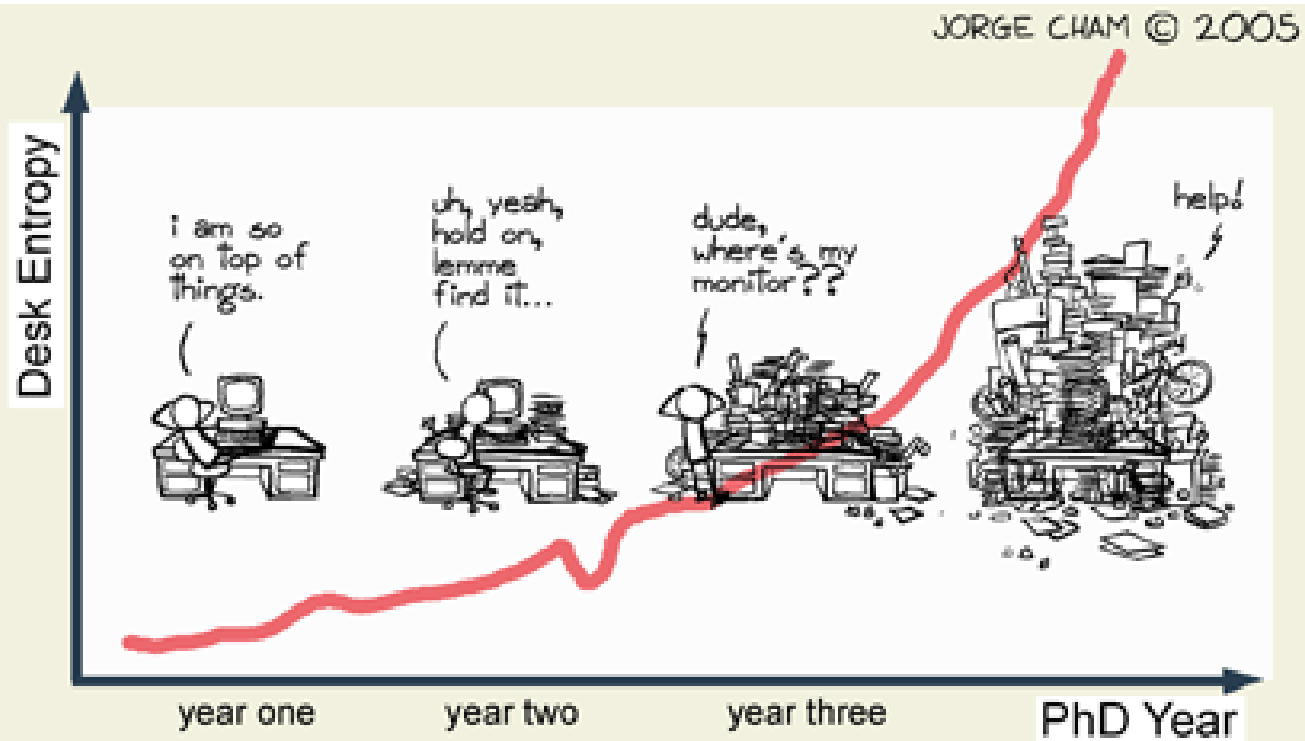
DESK ENTROPY

Definition

Desk entropy is a spatiodynamic quantity that measures a workspace's degree of disorder, and the inability to find anything when you really need it.

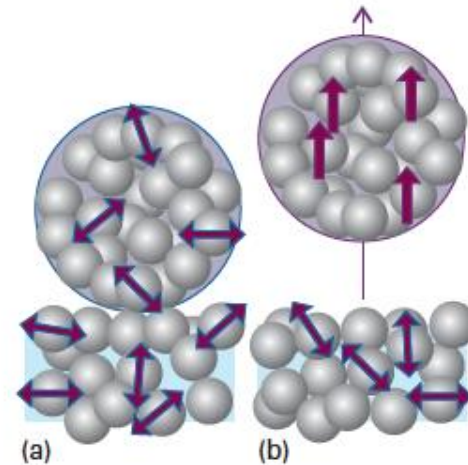
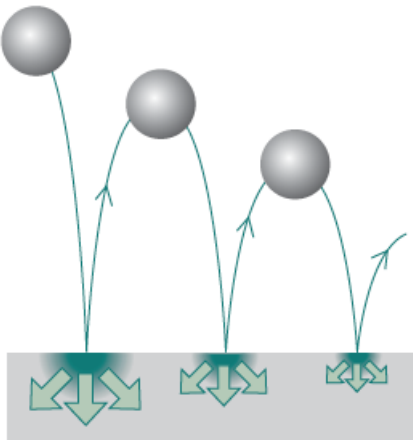
Any spontaneous activity, whether productive or unproductive, disperses crap matter and increases overall desk entropy.

Efforts to reverse desk entropy are temporary, and inevitably decrease over time.



www.phdcomics.com

- ? co určuje směr spontanní změny
- celková E izolovaného systému se nemění – neurčuje směr
- směr změny souvisí s distribucí energie
- samovolné změny jsou vždy doprovázeny rozptylováním (disipací) energie



- samovolný děj vede v větším rozptylu celkové energie izolovaného systému
- v případě poskakující míče je energie disipována do tepelného pohybu atomů podlahy
- opačný pochod – nesamovolný – vysoce nepravděpodobné, že se chaoticky rozptýlená energie soustředí a povede k lokalizovanému, organizovanému a jednotnému pohybu atomů míče

Entropie

TMD definice:

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

Spontánní procesy jsou spojeny se vzrůstem entropie (systém + okolí)

$$\Delta S_{\text{ir rev}} \geq 0$$

- Poznámky:

- Zavádí se tím směr času
- Entropie je míra neuspořádanosti nebo nahodilosti
- **S = k ln W**, k – Boltzmann. konst

W – počet možných stavů se stejnou energií

- $S_{\text{systém}}$ může klesat, pokud je kompenzováno
- 1. TMD zákon:

$$dU = T dS - p dV$$

III. Věta Termodynamiky

Standardní entropie

3. Věta termodynamická

- 1906, Nernst: Změna entropie při libovolném vratném procesu probíhajícím při teplotě absolutní nula je nulová

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

- Planck: Entropie každé čisté (pevné nebo kapalné) látky je při teplotě absolutní nula nulová

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

- Lewis, Randall – Entropie čisté látky ve své nejstabilnější krystalické formě je při teplotě 0 K nulová
- důsledek III. VT: konečným počtem operací nelze nikdy dosáhnout teploty 0 K

↑ uspořádanosti ► ↓ S

$$1 \text{ stav} \Rightarrow \ln 1 = 0 \Rightarrow S = k \ln W = 0$$

Umožňuje definovat **standardní entropii**

Standardní S při 298 K v J K⁻¹ mol⁻¹

Pevné látky		Plyny	
Grafit	6	He	126
Diamant	2	H ₂	131
CaCO ₃	93	CH ₄	186
Kapaliny		CO ₂	214
Benzen	173		
Voda	70		

Nízké teploty - jak na ně?

200 K - Odpařování, vysolování...

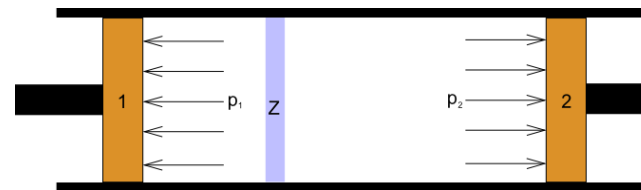
4 K - Joule-Thomsonův efekt

- expanze plynů do vakua přes porózní přepážku
- $T(K) = 4$ (He), 32 (H₂), 126 (N₂), 154 (O₂)

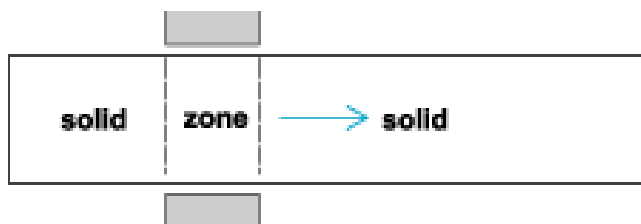
1 K - Odpařování kap. He

20 nK – adiabatická demagnetizace e+jádra

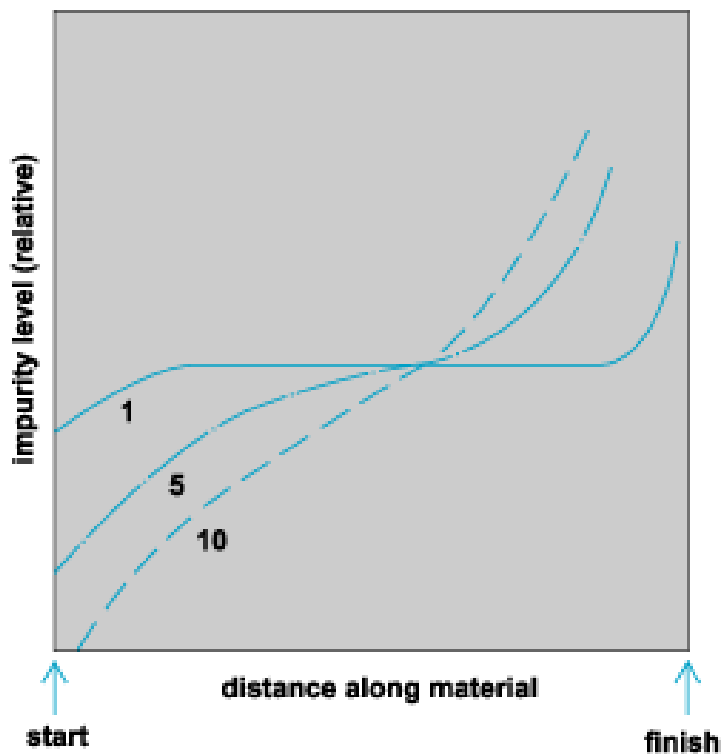
- paramag. materiály – nepár. e jsou bez magnet. pole (B) orientovány libovolně, v B se orientují ► opakovaná aplikace B ► ↓S



Zonální čištění



(a)



(b)

- Nečistoty se koncentrují v kapalině
- látka po průchodu zónou je čistší
- Čištění Si na čistoty 1 ppb
 10^{-9}
 - Počítače, fotovoltaika



Poděkování

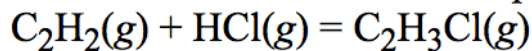
- Vytvořeno na základě podkladů
 - Prof. Otyepka
 - Dr. Kührová

K procvičení

1. Jeden mol ideálního plynu expanduje izotermně ($T = 300 \text{ K}$) z počátečního tlaku 1 MPa na tlak $p = 200 \text{ kPa}$. Určete práci za předpokladu, že expanze je provedena:
 - Vratně
 - Nevratně proti stálému tlaku 200 kPa

2. Jeden mol ideálního plynu je vratně převeden ze stavu $p_1 = 300 \text{ kPa}$, $V_{m1} = 10 \text{ dm}^3$ do stavu $p_2 = 500 \text{ kPa}$, $V_{m2} = 5 \text{ dm}^3$ podél přímky, spojující oba body v p - V diagramu. Vypočítejte práci, kterou systém při tomto ději vymění s okolím.

Určete standardní změnu entalpie u reakce ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)



K dispozici máte tato data ($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$):

