



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

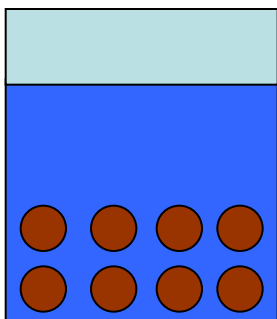
# CHEMIE OBECNÁ

## CHEMICKÁ ENERGETIKA

# Základní pojmy

písek

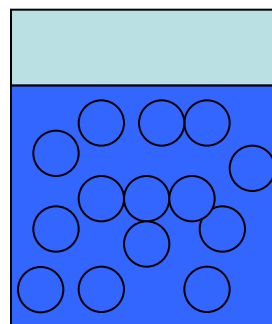
voda



Heterogenní soustava  
různé fáze (homogenní oblasti)

sacharid

voda

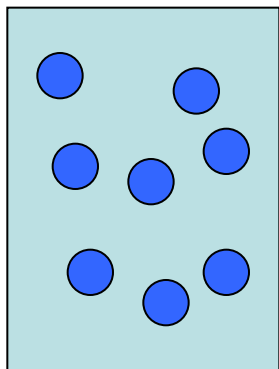


Homogenní soustava  
jediná fáze

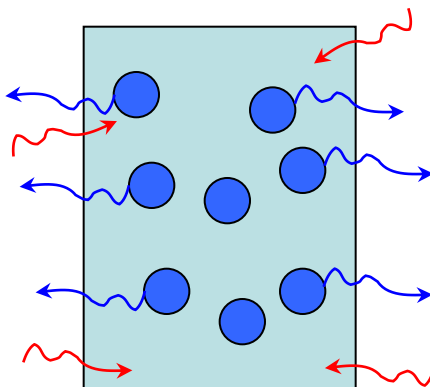
Fáze je homogenní část soustavy. Fáze se oddělují rozhraním, na němž se vlastnosti mění skokem. Např. hladiny vody (l) proti vzduchu (směs g).

# Základní pojmy

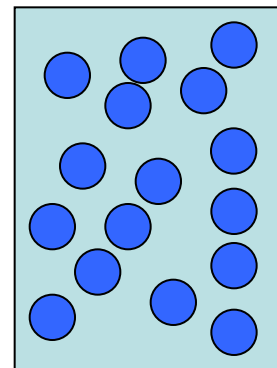
**Soustava** je část prostoru vymezená skutečnými nebo myšlenými hranicemi. Oblast mimo soustavu je okolí soustavy.



Izolovaná



Uzavřená



Otevřená



# Stav soustavy

- ❑ Stav soustavy je určen hodnotami stavových veličin.
- ❑ **Základní stavová veličina** je přímo měřitelná a dále se dělí:
  - ❑ **intenzivní** nezávislé na hmotnosti soustavy a neaditivní - tlak ( $p$ ), teplota ( $T$ ), hustota ( $\rho$ ),...
  - ❑ **extenzivní** závislé na hmotnosti soustavy a aditivní - hmotnost ( $m$ ), energie ( $E$ ), látkové množství ( $n$ ),...
- ❑ **Termodynamická funkce** nelze ji přímo měřit, můžeme určit pouze změny jejich hodnot, nikoliv absolutní hodnoty. Jsou definovány pomocí základních stavových veličin.
- ❑ **Termodynamický děj** je děj, kdy soustava mění svůj stav. Současně dochází ke změně stavových veličin.
- ❑ **PLATÍ:** hodnota stavové veličiny závisí pouze na stavu soustavy, nikoliv na způsobu, kterým daný stav nastal.
- ❑ **Standardní stav** je výchozí - referenční stav. Značí se horním indexem  $^o$ . Nejčastěji se volí tlak  $p^o = 101,325 \text{ kPa}$ ,  $T^o = 298,1 \text{ K}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

# První věta termodynamická

## Vnitřní energie U:

- ❑ je veškerá energie spojená s uspořádáním soustavy. Je to např. translační, rotační a vibrační energie částic soustavu tvořících, zářivá energie, elektrická energie, chemická energie, apod. Vnitřní energie je stavová funkce, její hodnoty závisí jen na stavu soustavy a charakterizuje jej. Obecně se dělí na energii tepelnou (Q) a netepelnou - práci (w).
- ❑ Podle zákona o zachování energie může soustava změnit svoji energii pouze tak, že ji vymění (přijme či odevzdá) se svým okolím. Platí:

$$dU_{\text{soustava}} = dU_{\text{okolí}}$$

$$dU = \delta Q + \delta w$$

**Def:** Energie soustavy se může změnit jen tak, že soustava ve formě tepla nebo práce nebo obojího vymění ekvivalentní energii se svým okolím.

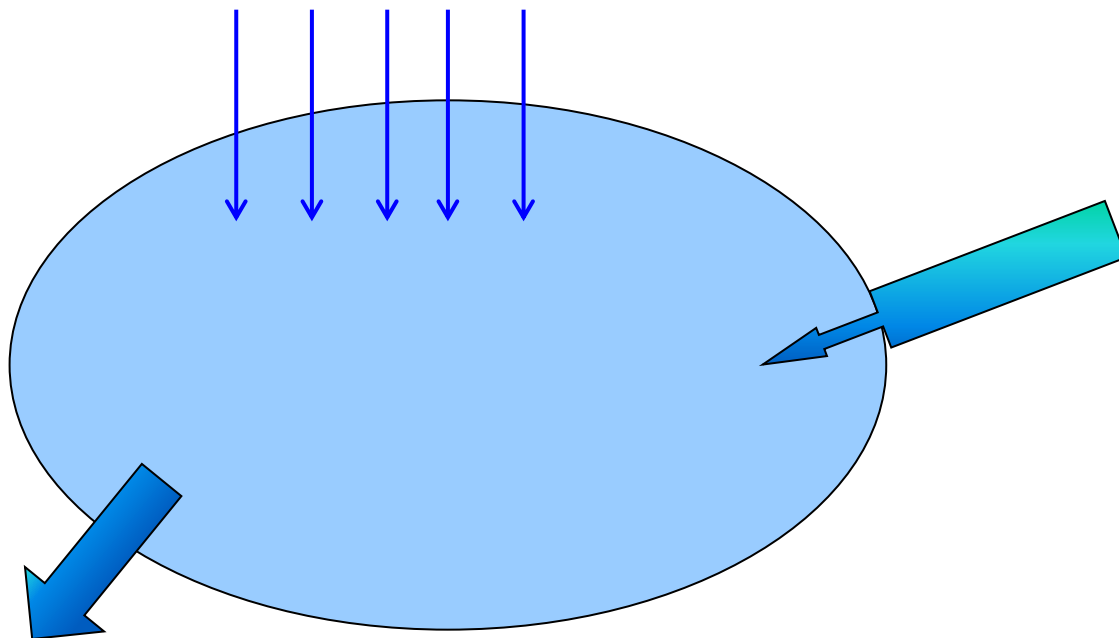
- ❑ Soustava práci koná, - w, práci přijímá, + w;
- ❑ Soustava teplo uvolňuje, - Q, teplo přijímá, + Q.

# První věta termodynamická

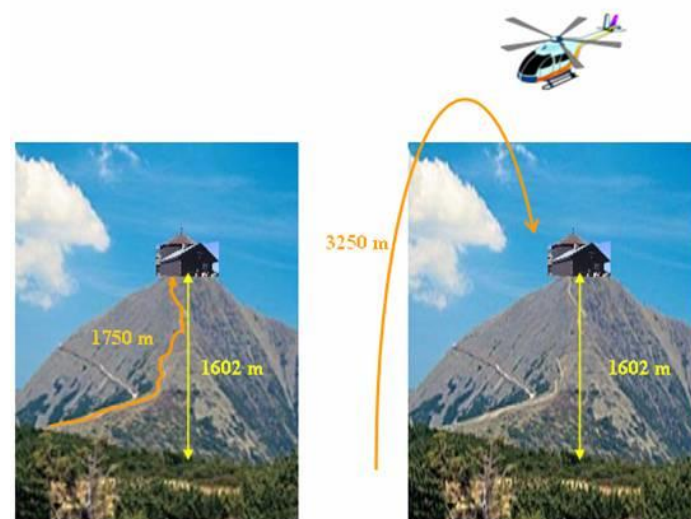
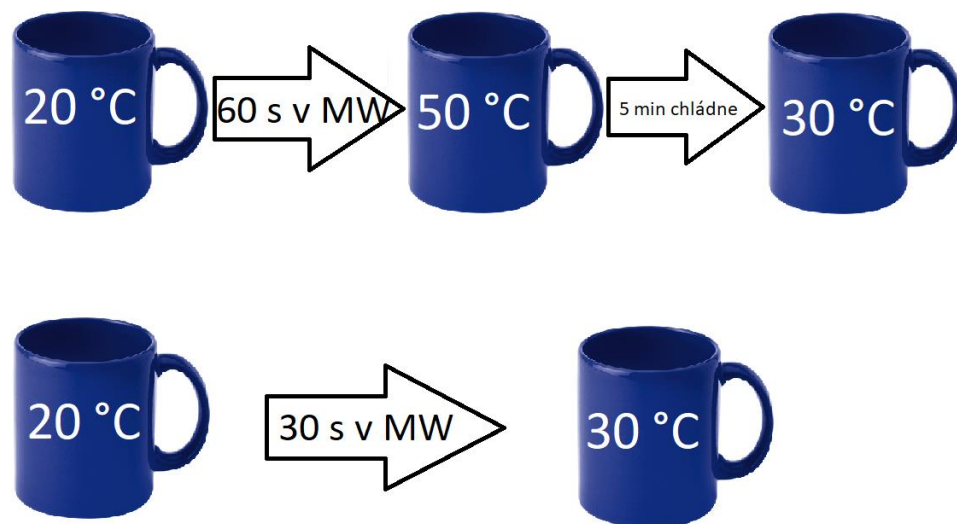
## Rozdíly mezi $U$ , $Q$ a $w$ :

Vnitřní energie  $U$  je stavová veličina, její hodnoty závisí jen na stavu soustavy.  
 $Q$  a  $w$  **nejso**u stavové veličiny, jejich hodnoty závisí na způsobu (cestě) převedení soustavy z jednoho stavu do druhého.

Vysvětlivka 1



# První věta termodynamická



**Teplo není stavovou veličinou.**

**Teplota je stavovou veličinou**, protože v obou dvou případech má konečný stav stejnou teplotu, ačkoliv jste k němu došli jinou cestou.

**Práce není stavovou funkcí.**

I. věta

7

# Objemová práce

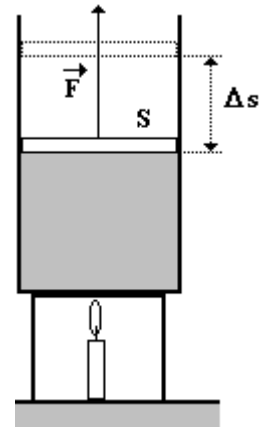
$$W = F \cdot s \quad \text{Kde } W = \text{práce, } F = \text{síla, } s = \text{dráha}$$

$$p = \frac{F}{S} \Rightarrow F = p \cdot S \quad \text{Kde } p = \text{tlak, } F = \text{síla, } S = \text{plocha}$$

$$W = p \cdot s \cdot S = p \cdot V$$

$$V = s \cdot S$$
$$dV = ds \cdot S$$

$$dW = p \cdot dV$$



# Enthalpie

Řada dějů probíhá za situace, kdy je třeba překonávat vnější (atmosférický) tlak. K jeho překonání **koná** soustava objemovou práci. Platí:

$$dp = 0 \quad \text{Objemová práce } \delta w = -pdV \quad dU = \delta Q + \delta w = \delta Q - pdV$$

Teplo obecně není stavovou funkcí, protože jeho změna je závislá na cestě, kterou soustava prošla. Proto jeho změny nemůžete určit za určitých podmínek jednoznačně. To je značnou nevýhodou, protože vám to neumožňuje dělat řadu výpočtů, které byste dělat chtěli.

Tuto nepříjemnost lze pro **izobarické** podmínky obejít a definovat **enthalpii H**.

$$\delta Q = dU + pdV = dH$$

**Enthalpie** (H) je stavová funkce, která se rovná teplu vyměněnému s okolím při **izobarickém** ději.

Je - li  $dH < 0$  pak je děj exotermický,

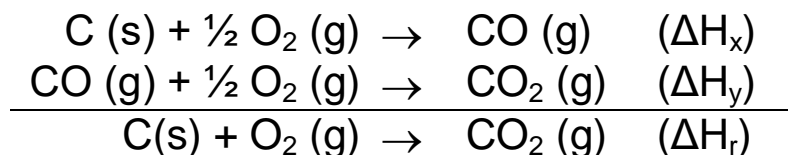
je - li  $dH > 0$  pak je děj endotermický

# Termochemie

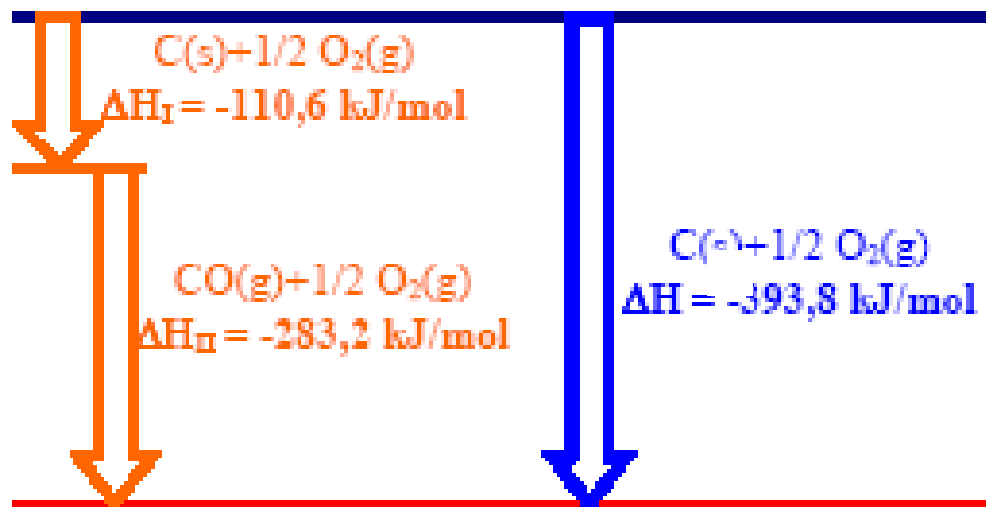
**DEF1** Reakční teplo při zvratné chemické reakci zleva doprava a zprava doleva se za jinak stejných podmínek liší jen znaménkem.

**DEF2** Reakční teplo postupně prováděných reakcí, které vycházejí ze stejných výchozích látek a poskytují stejné produkty, je stejné bez ohledu na počet stupňů a charakter meziproduktů.

Příklad:



Platí:  $\Delta H_r = \Delta H_x + \Delta H_y$



# Druhá věta termodynamická

## Zkušenost:

- ☐ Smísíme – li teplou vodu se studenou, směs se ochladí. Tedy teplejší voda předá teplo chladnější, ne naopak.
- ☐ Plyn proudí z místa o vyšším tlaku do místa o nižším tlaku, ne naopak.
- ☐ Ve varné konvici přeměníme elektrickou energii na teplo a to ohřeje vodu k varu. Nalijeme-li vroucí vodu do konvice, elektrický proud nezískáme.

## Jaké závěry z toho lze učinit:

- ☐ Některé děje probíhají jen jedním směrem, jsou to děje nevratné.
- ☐ Takové děje jsou typické pro přírodní procesy a probíhají samovolně.
- ☐ Pokud bychom chtěli směr děje obrátit, musely bychom dodat stejné množství energie. Tyto děje ovšem nejsou samovolné.
- ☐ Existuje tedy pravidlo, které děje za daných podmínek dělí na děje, které mohou probíhat samovolně a které nemohou probíhat samovolně.

# Druhá věta termodynamická

- ❑ Můžeme definovat druhou větu termodynamickou, která doplňuje větu první tím, že rozděluje děje na samovolné a nesamovolné.

**Def:** Teplo nemůže samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší.

- ❑ Matematická formulace se opírá o novou stavovou veličinu, která se nazývá **entropie - S** (J K<sup>-1</sup>):

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

# Druhá věta termodynamická

- ❑ Entropie může být kriteriem uskutečnitelnosti děje, které je však použité pouze v izolované soustavě. Platí:
  - ❑  $dS > 0$  děj za daných podmínek probíhá samovolně
  - ❑  $dS = 0$  soustava je v rovnováze
  - ❑  $dS < 0$  děj za daných podmínek nemůže probíhat (toto odpovídá tvrzení, že v izolované soustavě nemůže entropie klesat)
- ❑ V neizolované soustavě musíme uvažovat entropii soustavy  $S_i$  a entropii okolí  $S_e$  (což je ovšem veličina, jejíž přesná hodnota se nedá měřit). Platí:
  - ❑  $dS_i + dS_e > 0$  děj za daných podmínek probíhá samovolně
  - ❑  $dS_i + dS_e = 0$  soustava je v rovnováze
  - ❑  $dS_i + dS_e < 0$  děj za daných podmínek nemůže probíhat

# Druhá věta termodynamická

Entropie je také mírou neuspořádanosti soustavy. Čím je soustava méně uspořádaná, tím má větší obsah entropie.

## Zkušenost:

- ☐ Krystal manganistanu draselného (vysoce uspořádaný systém) se ve vodě samovolně rozpouští (chaotická směs molekul vody a iontů soli).
- ☐ Opuštěná stavba (původně vysoce uspořádaný systém; např. dům) se samovolně postupně rozpadá (chaoticky uspořádaná stavební suť).
- ☐ Strom (vysoce uspořádaný biologický systém) odumře a postupně se samovolně rozpadá na rostlinný zbytek.

Ve všech případech entropie soustavy roste.

# Gibbsova energie

- ❑ Většina chemických dějů probíhá na podmínek izotermně - izobarních, tedy za konstantní teploty a tlaku. Za těchto podmínek ( $dT = dp = 0$ ) platí:

**Dle II. věty termodynamické:  $\delta Q = TdS$**

- ❑ Soustava může konat práci, která může mít dvě složky, objemovou a neobjemovou, tedy platí:  $\delta w = -pdV + \delta w^*$ , kde  $\delta w^*$  je neobjemová práce.
- ❑ Dle I. věty termodynamické lze tedy psát:  $dU = \delta Q + \delta w = TdS - pdV + \delta w^*$
- ❑ Po úpravě dostáváme:  $\delta w^* = dU + pdV - TdS = dH - TdS = d(H-TS) = dG$

**Existuje tedy nová stavová funkce G - Gibbsova energie, která je definována:**

$$dG = dH - TdS$$

# Gibbsova energie

- ❑ Změny Gibbsovy energie závisí na změnách enthalpie  $H$  (snaha dosáhnout minima energie) a změnách entropie  $S$  (snaha o maximální neuspořádanost soustavy). To charakterizuje tendenci soustavy k samovolným změnám. Změna Gibbsovy energie je kritériem uskutečnitelnosti děje za daných podmínek.
- ❑ **Mohou nastat tři případy:**
  - ❑  $dG < 0$ : reakce za daných podmínek může proběhnout samovolně, soustava může konat neobjemovou práci. Čím větší je tato práce ( $dG$  je zápornější), tím je soustava více vzdálena od rovnovážného stavu. Reakce je **exergonická**
  - ❑  $dG = 0$ : reakce (soustava) se nachází **v rovnováze**. Platí i obráceně: je - li soustava v rovnováze musí být  $dG = 0$
  - ❑  $dG > 0$ : reakce je za daných podmínek neuskutečnitelná. K jejímu průběhu je třeba dodat neobjemovou práci. Reakce je **endergonická**

# Gibbsova energie

Vztah  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  má ještě další význam. Představte si, že máte děj, který je za normální teploty **nesamovolný**, tedy  $\Delta G > 0$ . V tabulkách jste zjistili a nebo jste vypočítali, že se jedná o děj endotermický ( $\Delta H > 0$ , např.  $\Delta H = 1200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

V týchž tabulkách jste našli, že změna entropie tohoto děje je také kladná  $\Delta S > 0$ , např.  $\Delta S = 3,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Dosadíte-li do výše uvedeného vztahu:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1200 \text{ kJ.mol}^{-1} - 298,15 \text{ K} \cdot 3,5 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = \underline{\underline{156,475 \text{ kJ.mol}^{-1}}}.$$

Když ale zvýšíte teplotu na  $80^\circ\text{C}$  ( $353,15 \text{ K}$ ) a provedete výpočet znovu:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 1200 \text{ kJ.mol}^{-1} - 353,15 \text{ K} \cdot 3,5 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = \underline{\underline{-36,025 \text{ kJ.mol}^{-1}}}.$$

Najednou je změna Gibbsovy energie  $\Delta G < 0$  a děj bude najednou probíhat samovolně. Takže tento vztah vám může pomoci zjistit, co musíte udělat s teplotou, aby děj byl samovolný.

# Gibbsova energie

Vezměte si jiný příklad. Mějte opět endotermickou reakci  $\Delta H > 0$ , ale tentokrát se vám bude entropie zmenšovat  $\Delta S < 0$ . Tím pádem bude vždy kladný první člen v rovnici  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  a stejně tak i druhý člen, protože  $\Delta G = \Delta H - T(-\Delta S) = +\Delta H + T\Delta S$ . Vzhledem k tomu, že **termodynamická teplota je vždy kladná**, změna Gibbsovy energie  $\Delta G > 0$ , děj bude **vždy** nesamovolný, ať budete dělat cokoliv. Podobným způsobem lze odvodit i další možné případy kombinací hodnot  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  a  $T$ .

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	průběh reakce / děje
+	-	+	<b>vždy nesamovolný</b>
-	+	-	<b>samovolný</b>
+	+	+ nebo -	<b>samovolný</b> pouze za podmínky: $\Delta H < T\Delta S$
-	-	+ nebo -	<b>samovolný</b> pouze za podmínky: $ \Delta H  >  T\Delta S $
$\Delta H = T\Delta S$		$\Delta G = 0$	<b>system je v rovnováze</b>

# Gibbsova energie

Změna enthalpie	Změna entropie	Změna Gibbsovy energie	Komentář
		$dG < 0$	nevratné
$dH > 0$	$dS > 0$	$dG < 0$	rovnovážné endotermické
$dH < 0$	$dS < 0$	$dG < 0$	rovnovážné exotermické
		$dG > 0$	neprobíhají

# Chemický potenciál

- ❑ V neuzavřené soustavě (viz definice soustavy) může s okolím docházet nejen k výměně energie, ale i látky. Výměna látky znamená změnu složení soustavy.
- ❑ Mějme nyní soustavu o dvou složkách. Stav této soustavy je charakterizován tlakem ( $p$ ), teplotou ( $T$ ) a látkovým množstvím složek ( $n_1, n_2$ ).
- ❑ Pak Gibbsova funkce  $G$  může být definována:  $G = f(p, T, n_1, n_2)$ .
- ❑ Pro změnu Gibbsovy funkce můžeme psát

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} dn_2$$

- ❑ Gibbsova funkce je definována za isothermně - isobarních podmínek, tedy  $dp=dT=0$ . První dva členy rovnice jsou nulové.

$$dG_{p,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} dn_2$$

# Chemický potenciál

- ❑ Parciální změnu  $dG$  v závislosti na změně látkového množství jedné látky ( $n_i$ ) označíme  $\mu_i$ . Platí:

$$dG_{p,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

- ❑ Stavová veličina  $\mu$  je **chemický potenciál**. Je to intenzivní vlastnost soustavy. Obdobně jako u jiných stavových funkcí nejsou známy její absolutní hodnoty, můžeme posuzovat pouze její změny (často oproti standardnímu stavu).
- ❑ Chemický potenciál má v termodynamických úvahách mimořádné postavení. Stejná složka má ve všech místech (fázích) soustavy za rovnováhy shodný chemický potenciál. Pokud tomu tak není, pak soustava není v rovnováze a musí nastat děj, který rovnováhu ustaví.
- ❑ Při ustavování rovnováhy složka přechází samovolně z místa o vyšším chemickém potenciálu do místa o nižším chemickém potenciálu.

# Chemický potenciál

- ❑ Mějme soustavu o dvou fázích. Ve fázi 1 je chemický potenciál složky A roven  $(\mu_A)_1$ , ve fázi 2 potom  $(\mu_A)_2$ . Tři případy:
  - $(\mu_A)_1 > (\mu_A)_2 \Rightarrow$  nastává samovolný transport složky A z fáze 1 do fáze 2. Proces odpovídá **pasivnímu transportu**  
Např. difuze, osmosa, sorpce vody rostlinou.
  - $(\mu_A)_1 < (\mu_A)_2 \Rightarrow$  samovolný transport složky A z fáze 1 do fáze 2 nemůže probíhat. Děj (transport ve směru  $1 \rightarrow 2$ ) vyžaduje neobjemovou práci (např. chemickou - štěpení ATP; ). Proces odpovídá **aktivnímu transportu**  
Např. přenos iontů přes biologické membrány.
  - $(\mu_A)_1 = (\mu_A)_2 \Rightarrow$  z hlediska složky A je soustava v rovnováze

# Chemický potenciál

## ❑ Vyjádření chemického potenciálu

- chemický potenciál lze obecně vyjádřit ve tvaru  $\mu = \mu^\circ + RT \ln X$ , kde  $X$  je vhodná veličina vztahující se ke složení soustavy a  $\mu^\circ$  je standardní chemický potenciál

## ❑ Na základě toho můžeme chemický potenciál např. vyjádřit

- pro ideální plyn:  $\mu = \mu^\circ + RT \ln p$  ( $p$  je tlak plynu)
- pro ideální roztok:  $\mu = \mu^\circ + RT \ln c(B)$  ( $c(B)$  je koncentrace látky B)
- pro reálný roztok:  $\mu = \mu^\circ + RT \ln a(B)$  ( $a(B)$  je aktivita látky B)

## ❑ Poznámka:

- aktivita látky vyjadřuje opravu na reálné chování částic v roztoku. Je definována jak  $a(B) = \gamma c(B)$ , kde  $\gamma$  je aktivitní koeficient, závisející na  $c(B)$ ,  $\gamma = f(c(B))$ .
- aktivitní koeficient je tím menší, čím je koncentrace látky větší, tedy čím více se částice v roztoku vzájemně ovlivňují

# Chemická energetika

## Dodatek

# Matematika

## ❖ Funkce více proměnných

Mějme funkci dvou proměnných  $z = f(x, y)$ . Pak za určitých matematických podmínek<sup>(1)</sup> můžeme pro její úplný diferenciál psát:

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

$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$  je parciální derivace funkce  $z$  dle proměnné  $x$ , při konstantní proměnné  $y$  (obdobně pro proměnné  $y$  a  $x$ )

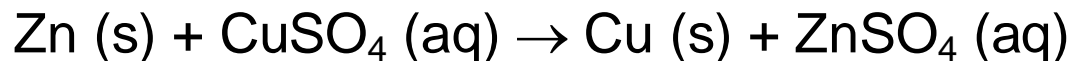
Poznámka: Má-li funkce více stavových proměnných úplný diferenciál, může být interpretována jako stavová funkce. Hodnota funkce závisí jen na stavu soustavy, nikoliv na cestě po níž soustava do daného stavu dospěla <sup>(2)</sup>.

- 
- (1) Rektorys K. a kol: Přehled užité matematiky. Praha, 1968, Česká matice technická, str. 364  
Atkins P., De Paula J.: Fyzikální chemie, Praha, 2013, VŠCHT, str. 84  
(2) Atkins P., De Paula J.: Fyzikální chemie, Praha, 2013, VŠCHT, str. 68

# První věta termodynamiky

## Rozdíl mezi stavovou a nestavovou veličinou

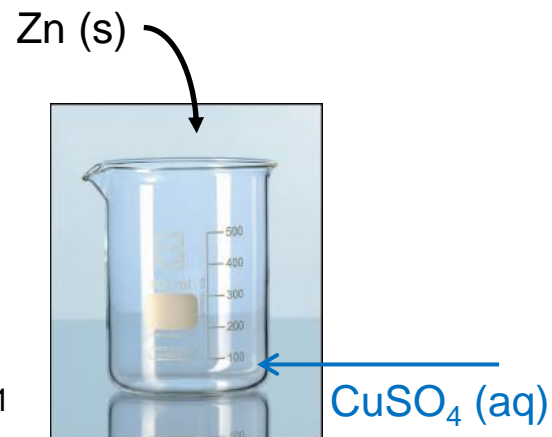
Vysvětlivka 2: ( $p = 101,325 \text{ kPa}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ )



### a) otevřená nádoba:

soustava nekoná práci ( $w = 0$ ) a  $Q_1 = -215,21 \text{ kJ mol}^{-1}$

Platí:  $\Delta U_1 = Q_1 = -215,21 \text{ kJ mol}^{-1}$



### b) galvanický článek:

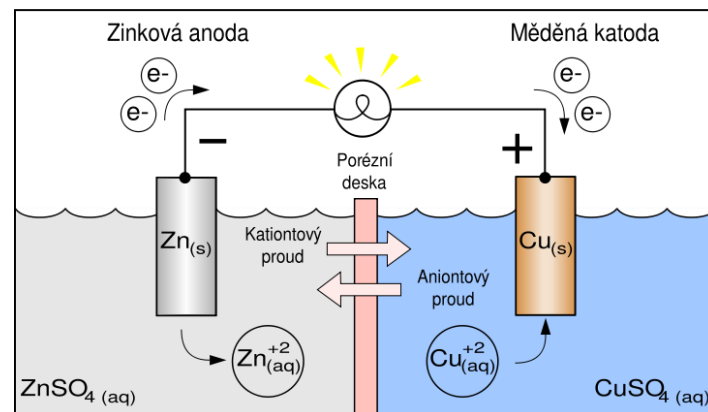
koná se elektrická práce

$w = -213,83 \text{ kJ mol}^{-1}$

uvolní se teplo (ztráta!)  $Q_2 = -1,38 \text{ kJ mol}^{-1}$

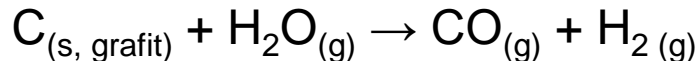
Platí:  $\Delta U_2 = Q_2 + w = -1,38 - 213,83$

$\Delta U_2 = -215,21 \text{ kJ mol}^{-1}$



# Reakční teplo

1. Vypočítejte reakční teplo, určete charakter reakce. Podmínky standardní



Data:  $\Delta H^\circ_{(\text{sl})}(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ_{(\text{sl})}(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  
 $\Delta H^\circ_{(\text{sl})}(\text{H}_2) = \Delta H^\circ_{(\text{sl})}(\text{C}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Řešení: pro výpočet reakčního tepla  $\Delta H_r$  platí

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_p - \sum \Delta H_v = \Delta H^\circ_{(\text{sl})}(\text{CO}) + \Delta H^\circ_{(\text{sl})}(\text{H}_2) - \Delta H^\circ_{(\text{sl})}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H^\circ_{(\text{sl})}(\text{C})$$

$$\Delta H_r = -110,5 + 241,8 = 131,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta H_r > 0$ , reakce je endotermní

# Gibbsova energie

Poznámka: Hodnota  $\Delta G < 0$  ještě neznamená, že reakce bude vždy probíhat.

1. Mějme směs kyslíku a vodíku uzavřenou v baňce při teplotě  $T = 298 \text{ K}$  a tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ . Může probíhat reakce:



Ponecháme - li směs v laboratoři, nebudeme celá léta pozorovat vznik vody. Pokud ovšem přidáme katalyzátor, např. platinovou houbu, reakce proběhne okamžitě.

2. Mějme směs kyslíku a hořčíku při teplotě  $T = 298 \text{ K}$  a tlaku  $101,325 \text{ kPa}$ . Může probíhat reakce:



I přes značně zápornou  $\Delta G$  bude reakce probíhat jen krátkou dobu. Jakmile na povrchu Mg vznikne vrstva MgO, reakce se téměř zastaví. Její rychlost bude totiž určovat difuze kyslíku přes MgO a ta je velmi malá. (Jeden z principů protikoroze ochrany).