

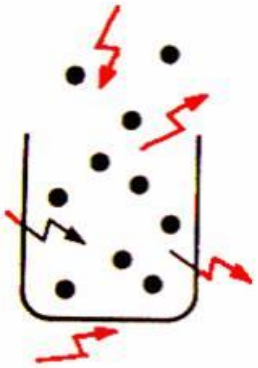
Termodynamika

- zabývá se změnami energie v průběhu chemického děje
- zabývá se vztahy mezi tepelnou energií a jinými formami energie a je důležitá pro popis chemické rovnováhy

Soustava

- je část prostoru s jeho hmotnou náplní, která je od okolí oddělena skutečnými nebo myšlenými stěnami
 - **otevřená** – umožňuje výměnu energie i hmoty s okolím
 - **uzavřená** – uvolňuje pouze energii, ale hmotu ne
 - **izolovaná** – nepropustná pro hmotu i energii

obr. č. 1 Příklady soustav



otevřená soustava



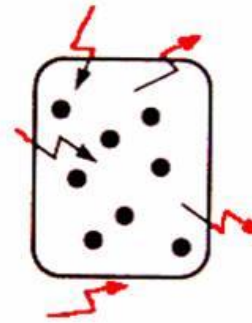
příklad otevřené soustavy



energie



částice

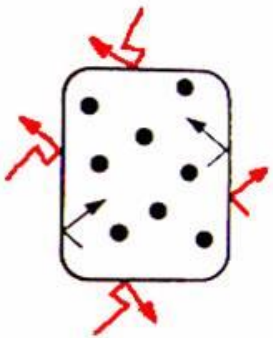


uzavřená soustava



hrníček s čajem jako

příklad uzavřené soustavy



izolovaná soustava



termoska – příklad izolované soustavy

Stavové veličiny

- slouží k popisu momentálního stavu soustavy
- jsou závislé na počátečním a konečném stavu soustavy, ne na cestě, kterou soustava prošla
 - **extenzivní** – jsou závislé na velikosti systému (soustavy)
 - např. hmotnost (m), objem (V), látkové množství (n)
 - **intenzivní** – neměnné s velikostí systému
 - např. tlak (p), hustota (ρ), teplota (t)

Chemické děje podle podmínek

- **Izobarický** – probíhá-li reakce za konstantního tlaku
- **Izochorický** - probíhá-li za konstantního objemu
- **Izotermický** – probíhá-li reakce za konstantní teploty
- **Adiabatický**- soustava je tepelně izolovaná

U chemických reakcí je snaha o konstantnost jedné z veličin

Termodynamický děj

- přechod z jednoho stavu soustavy do druhého
 - **vratný (reverzibilní)** – malé změny, lze zastavit a vrátit
 - **nevratný (ireverzibilní)** – probíhají samovolně bez dodání energie

Entalpie – H

- je extenzivní stavová funkce, tzn. její změna závisí na počátečním a konečném stavu
- absolutní hodnotu nejde změřit, lze určit její relativní hodnotu vztaženou na standardní stav soustavy
- vyjadřuje tepelnou energii uloženou v termodynamickém systému
- $\Delta H = H_2 - H_1$ (produkty – reaktanty)

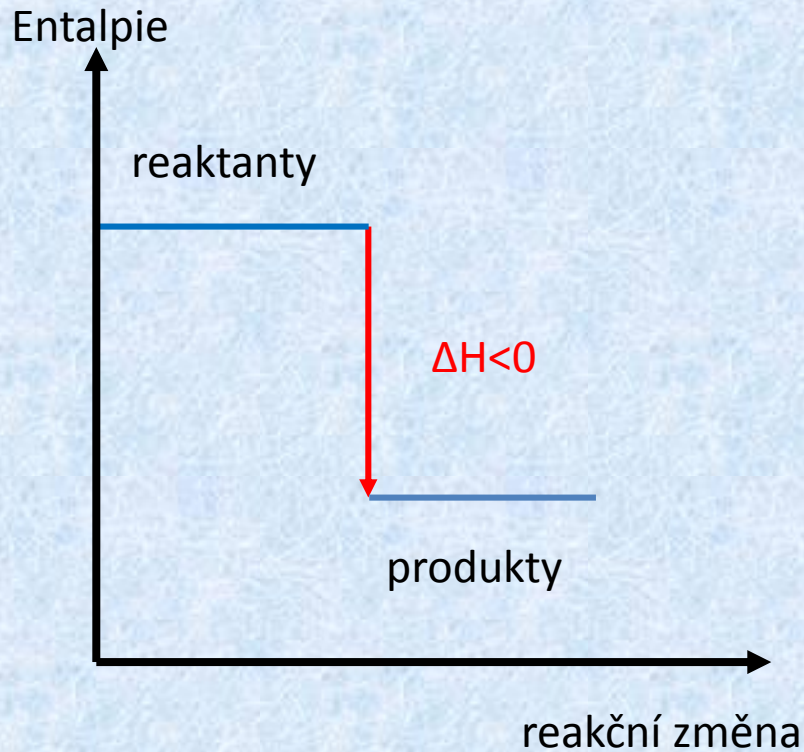
Reakční teplo (Q_m)

- je to množství tepla, které si soustava v rozsahu 1 molu, vymění s okolím (kJ/mol)
- probíhá-li reakce za **konstantního tlaku** (izobarický děj) , pak Q_m se rovná zvýšení enthalpie soustavy ΔH

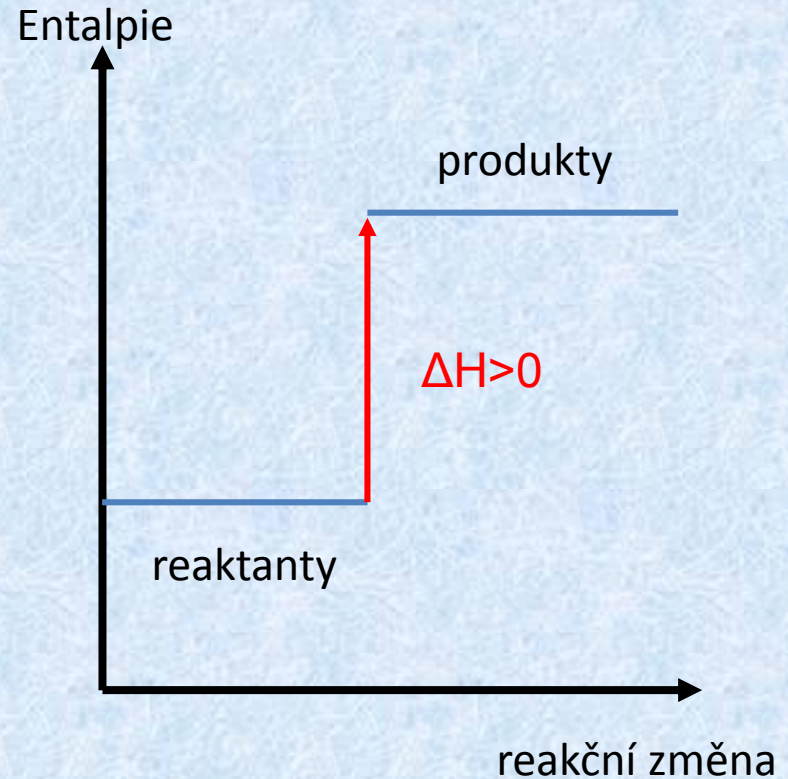
$$\Delta Q_m = \Delta H$$

Grafické vyjádření

- EXOTERMICKÁ REAKCE



- ENDOTERMICKÁ REAKCE



Termodynamické reakce

- **Exotermická reakce** - je reakce, při níž se teplo uvolňuje a je předáno do okolí $\Delta H < 0$
- často doprovázeno hořením



- **Endotermická reakce** – je reakce, při níž se teplo spotřebovává $\Delta H > 0$



Kontrolní úlohy

1. Vysvětli pojem otevřená soustava.
2. Vysvětli pojem uzavřená soustava.
3. Co popisují stavové veličiny
4. Co je extenzivní veličina.
5. Co je intenzivní veličina.
6. Za jakých podmínek probíhá izobarický děj?
7. Za jakých podmínek probíhá izotermický děj?
8. Definuj entalpii.
9. Definuj reakční teplo.
10. Graficky znázorni změnu entalpie endotermické reakce.
11. Graficky znázorni změnu entalpie exotermické reakce.

Termochemie

- obor termodynamiky, se zabývá výměnou tepla mezi soustavou a okolím
- v rovnicích vyjadřujeme skupenství všech látek, protože jsou spojeny s výměnou tepla
- teplo, které se při reakci uvolňuje nebo spotřebuje, závisí na:
 - 1) druhu reaktantů a produktů
 - 2) množství a skupenství reagujících látek
 - 3) způsobu, jakým reakce probíhá
- *s = solidus = pevný*
- *l = liquidus = kapalný*
- *g = gaseus = plynný*
- *aq = aquatic = vodný roztok*

Standardní reakční teplo ΔH°_{298}

- reakční teplo reakcí probíhající za standardních podmínek:

$$T = 298,15 \text{ K} = 25 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$p = 101,325 \text{ kPa}$$

- normální podmínky:

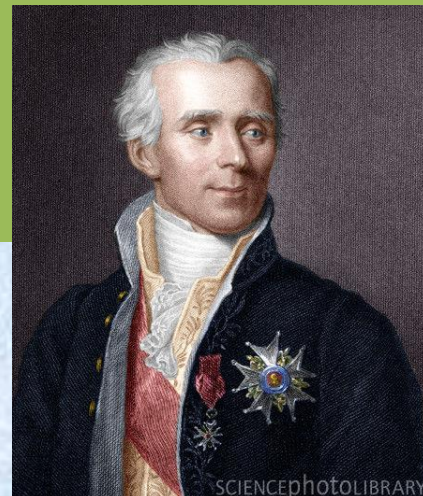
$$t = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$$

$$p = 101,325 \text{ kPa}$$

Termochemické zákony



obr. č. 2
Antoine L. Lavoisier
(1743 - 1794)



obr. č. 3
Pierre S. Laplace
(1749 - 1827)

1. Termochemický zákon (Lavoisierův - Laplaceův)

hodnota reakčního tepla přímé a zpětné reakce je stejná, liší se pouze znaménkem

- $\text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)}$
- $\text{CO}_2 \text{(g)} + \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{CO (g)} + \text{H}_2\text{O (g)}$

$$\Delta H^\circ_{298} = -39,1 \text{ kJ/mol}$$

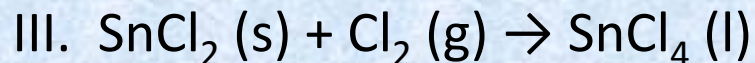
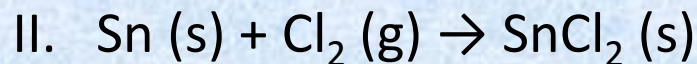
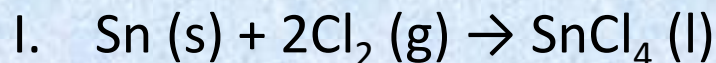
$$\Delta H^\circ_{298} = 39,1 \text{ kJ/mol}$$

2. Termochemický zákon (Hessův)



obr. č. 4
Germain Henri Hess
(1802 - 1850)

- výsledné reakční teplo reakce nezávisí na průběhu reakce, ale jen na počátečním a konečném stavu
- celkový tepelný efekt chemické reakce je stejný pro všechny cesty od výchozích látek k produktům



$$\Delta H^\circ_{298} = -544,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -349,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -195,6 \text{ kJ/mol}$$

$$- 544,6 \text{ kJ/mol}$$

2. termochemický zákon

Využití:

- u vícestupňových reakcí – celkové tepelné zabarvení vícestupňové reakce je dáno součtem reakčních tepel všech dílčích reakcí I. = II. + III.
- u reakcí, jejichž tepelné zabarvení není přístupné přímému měření nebo je toto měření obtížné

Výpočet reakčního tepla

- pomocí veličin, které najdeme je v tabulkách
- **Standardní slučovací teplo** (sloučeniny) je reakční teplo reakce, při níž z prvků vznikne 1 mol sloučeniny
- reaktanty i produkty musí být ve standardním stavu (pouze pro anorganické sloučeniny)
- **$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$**
- (ΔH°) slučovací prvků = 0
- $$\Delta H^\circ_{298} = \Sigma (\Delta H^\circ) \text{ sluč. P} - \Sigma (\Delta H^\circ) \text{ sluč. R}$$

Výpočet reakčního tepla

- **Standardní spalné teplo** (sloučeniny) je reakční teplo reakce, při níž 1 mol sloučeniny je spálen v nadbytku O_2
- reaktanty i produkty musí být ve standardním stavu
- **$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$**
- (ΔH°) spalné prvků $\neq 0$
- $$\Delta H^\circ_{298} = \Sigma (\Delta H^\circ) \text{ spal.R} - \Sigma (\Delta H^\circ) \text{ spal.P}$$

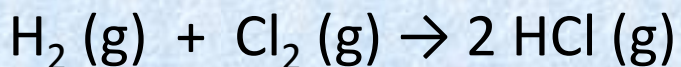
Výpočet reakčního tepla

- **Z vazebných energií**

- energie se uvolňuje při vzniku chemické vazby
- při štěpení chemické vazby je třeba energii dodat

- **Zadání:**

Rozhodněte, zda reakce vodíku s chlorem je exotermická či endotermická.



$$E_v (\text{H-H}) = 436 \text{ KJ/mol}$$

$$E_v (\text{Cl-Cl}) = 151 \text{ KJ/mol}$$

$$E_v (\text{H-Cl}) = 298 \text{ KJ/mol}$$

Řešení:

$$\text{L.: } 436 + 151 = 587 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{P.: } 2 (298) = 596 \text{ kJ/mol}$$

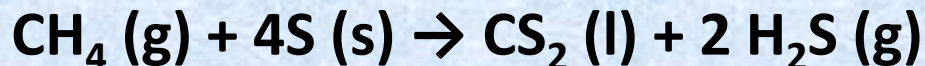
$$\Delta H^\circ_{298} = 587 \text{ KJ/mol} - 596 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \mathbf{-9 \text{ KJ/mol}}$$

..... **REAKCE JE EXOTERMICKÁ**

Příklad č. 1

- Sirouhlík je možné připravit reakcí methanu se sírou. Vypočtete reakční teplo reakce, jestliže znáte standardní slučovací teplo výchozích látek a produktů :
- $\text{CH}_4 (\text{g}) = - 74,8 \text{ kJ/mol}$
- $\text{CS}_2 (\text{l}) = 89,7 \text{ kJ/mol}$
- $\text{H}_2\text{S} (\text{g}) = - 20,6 \text{ kJ/mol}$



$$\Delta H^\circ_{298} = \Sigma (\Delta H^\circ) \text{sluč. P} - \Sigma (\Delta H^\circ) \text{sluč.R}$$

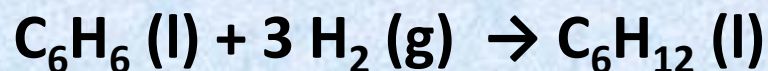
$$\Delta H^\circ_{298} = 1. \text{ mol. } (89,7 \text{ kJ/mol}) + 2. \text{ mol. } (- 20,6 \text{ kJ/mol}) - 1. \text{ mol. } (- 74,8 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H^\circ_{298} = 123,3 \text{ kJ/mol}$$

Reakční teplo reakce je 123,3 kJ/mol. Reakce je endotermická.

Příklad č. 2

- Reakcí benzenu s vodíkem vzniká cyklohexan. Vypočtete reakční teplo této reakce (za standardních podmínek), jsou-li známá standardní spalná tepla výchozích látek a produktů:
- C_6H_6 (l) = - 3 268 kJ/mol
- H_2 (g) = - 286 kJ/mol
- C_6H_{12} (l) = - 3 920 kJ/mol



$$\Delta H^\circ_{298} = \Sigma (\Delta H^\circ)_{\text{spal.R}} - \Sigma (\Delta H^\circ)_{\text{spal.P}}$$

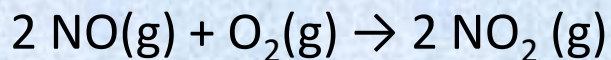
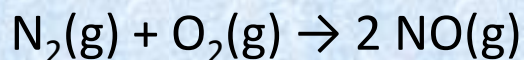
$$\Delta H^\circ_{298} = 1. \text{ mol. } (-3\,268 \text{ kJ/mol}) + 3. \text{ mol. } (-286 \text{ kJ/mol}) - 1. \text{ mol. } (-3\,920 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -206 \text{ kJ/mol}$$

Reakční teplo reakce je – 206 kJ/mol. Reakce je exotermní.

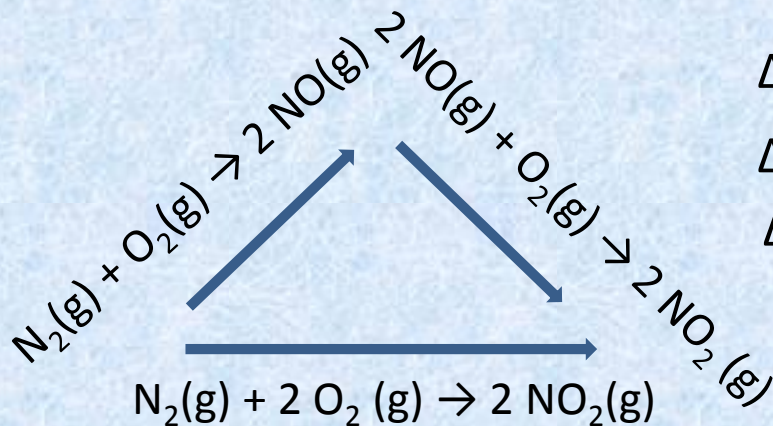
Příklad č.3

- Vypočti reakční teplo a urči tepelné zabarvení reakce $\Delta H^\circ_{298(1)}$
 $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$, je-li dáno:



$$\Delta H^\circ_{298(2)} = 180 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{298(3)} = -114,1 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\circ_{298(1)} = \Delta H^\circ_{298(2)} + \Delta H^\circ_{298(3)}$$

$$\Delta H^\circ_{298(1)} = 180 + (-114,1)$$

$$\Delta H^\circ_{298(1)} = \mathbf{66 \text{ kJ/mol}}$$

Reakce je endotermická